

TRANSPORTEIGENSCHAFTEN VON
THORIUMNITRAT
IN VERSCHIEDENEN PRAXISRELEVANTEN
LÖSUNGEN UND
DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN VON
PLUTONIUM (IV) – NITRAT
IN SALPETERSAURER LÖSUNG
– EIN BEITRAG ZUR OPTIMIERUNG
DER WIEDERAUFARBEITUNG VON
KERNBRENNSTOFFEN –

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
des

Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Binder

aus Berlin
1984
D 188



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546612_0028

Transporteigenschaften von Thoriumnitrat
in verschiedenen
praxisrelevanten Lösungen
und
Diffusionskoeffizienten von Plutonium(IV)-nitrat
in salpetersaurer Lösung
- Ein Beitrag zur Optimierung
der
Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen -

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Christian Binder
aus Berlin

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. B. Plewinsky

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G. Marx

3. Gutachter: Prof. Dr. W. Nitsch

Tag der mündlichen Prüfung: 7. November 1984

Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	6
2.	<u>Grundlagen der Diffusion in Lösung</u>	11
2.1	Bezugssysteme	
2.1.1	Das Ficksche Bezugssystem	12
2.1.2	Das Hittorfsche Bezugssystem	14
2.2	Die Fickschen Gesetze	14
2.2.1	Binäres System	16
2.2.2	Ternäres System	18
2.3	Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für freie Diffusionsvorgänge	19
2.3.1	Binäres System	20
2.3.2	Ternäres System	21
2.4	Theorie der Diffusion in binären Elektrolytlösungen	24
2.5	Diffusion in binären Nichtelektrolyt- lösungen	28
2.6	Stofftransport in unbewegten zweiphasigen Systemen	30
3.	<u>Bestimmung der partiellen spezifischen Volumina</u>	33
4.	<u>Ermittlung der Ladungszahl und des Poly- merisationsgrades von Elektrolyten</u>	35
5.	<u>Schutzmaßnahmen</u>	
5.1	Toxizitätsschutz	38
5.2	Verwendung der analytischen Ultrazentri- fuge für radiochemische Messungen und Transport plutoniumhaltiger Lösungen innerhalb des Instituts	39
6.	<u>Experimentelles</u>	
6.1	Verwendete Substanzen	42
6.2	Herstellung der wäßrigen Thoriumnitrat- lösungen	42

6.2.1	System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$	43
6.2.2	System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	44
6.2.3	Lösungen für die Untersuchungen der Stoffstromkopplungen im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ und für die Bestimmung der molaren Masse	46
6.3	Herstellung der Plutonium(IV)-nitrat-lösungen	
6.3.1	Bereitung der Lösungen	50
6.3.2	Ermittlung der Salpetersäurekonzentration	52
6.3.3	Bestimmung des Plutoniumgehaltes	52
6.3.4	Bestimmung der Oxidationsstufe des Plutoniums	52
6.4	Herstellung der organischen Thoriumnitrat-lösungen	
6.4.1	Darstellung einer wasserfreien Thorium-nitrat-TBP-Stammlösung	53
6.4.2	Herstellung der Lösungen und der TBP/Dodecan-Mischung	56
6.5	Viskositätsmessungen	57
6.6	Dichtemessungen	57
6.7	Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge	59
6.8	Einbau einer Laseroptik für Interferenz-messungen	61
6.8.1	Aufbau der Laseroptik	62
6.8.2	Justierung der Optik	64
6.8.3	Überprüfung der Optik	66
7.	<u>Auswertung der Transportversuche</u>	
7.1	Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in binären Systemen	68
7.1.1	Schlierenoptik	68
7.1.2	Interferenzoptik	69
7.1.3	Absorptionsoptik	71
7.2	Ermittlung der näherungsweise Haupt-diffusionskoeffizienten in ternären Systemen	72

7.3	Ermittlung der Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten in ternären Systemen	74
7.3.1	Methode I	76
7.3.2	Methode II	78
7.3.2.1	Programmbeschreibung	80
7.4	Einsatz der Interferenzoptik zur Untersuchung des Stoffaustauschs in zweiphasigen Systemen	81
8.	<u>Meßergebnisse und Diskussion</u>	
8.1	Der Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$	87
8.2	Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	93
8.3	Bestimmung der molaren Masse und der Ladungszahl von Thoriumnitrat in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$	101
8.4	Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient des Thoriumnitrat-TBP-Komplexes im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} - \text{TBP/Dodecan}$	105
8.5	Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient von Plutonium(IV)-nitrat im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	111
8.6	Bestimmung der Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	116
8.7	Extraktion von Thoriumnitrat aus wäßriger Salpetersäure mit einer TBP/Dodecan-Mischung	128
9.	<u>Zusammenfassung</u>	138
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	143

1. Einleitung und Problemstellung

Bedingt durch die technische Entwicklung in der Industriegesellschaft ist die Frage der gesicherten Energieversorgung ein Problem der nahen Zukunft geworden.

Die Primärenergieversorgung beruht z.Z. hauptsächlich auf den fossilen Energieträgern Erdöl, Gas und Kohle und nur in einem sehr begrenzten Maße auf der Kernenergie.

Es muß jedoch bedacht werden, daß die bekannten Erdgas- und Erdölvorräte in naher Zukunft erschöpft sein werden /1/ und daß die Kohle dann als wesentlicher Energieträger durch ihre große Umweltbelastung /2/ nur bedingt die Energielücke zu schließen vermag.

Weitere Möglichkeiten der Energieversorgung wie z.B. durch Sonnen-, Wind- und Gezeitenenergie können sicherlich lokal zur Energieversorgung beitragen, jedoch durch die jeweils unterschiedlichen geographischen Gegebenheiten keine globale Lösung sein.

Ob die Wasserstofffusion überhaupt, und dann auch noch fristgerecht, zur preiswerten Energiegewinnung zur Verfügung stehen wird, läßt sich z.Z. nicht übersehen /1, 3, 4/.

Die Kernenergie scheint somit wesentlich als potentieller Energieträger den Energiebedarf in kommenden Jahrzehnten decken zu müssen.

Zur optimalen Ausnutzung der begrenzt vorhandenen Uranvorkommen bieten sich mehrere Möglichkeiten an /5/. Einerseits wird versucht neben den bereits in Betrieb befindlichen Kernreaktoren vermehrt schnelle Brutreaktoren einzusetzen, in denen das sonst nicht spaltbare U-238 in spaltbares Pu-239 überführt wird. Andererseits kann durch Einsatz von Hochtemperaturreaktoren /6, 7, 8/, die neben elektrischer Energie auch Prozeßwärme liefern und mit Uran-Thoriumbrennstoff /9, 10/ gefahren werden können, eine Schonung der Uranreserven erzielt werden. Zusätzlich wird bei dem letztgenannten Reaktortyp natürliches Th-232 in spaltbares U-233 überführt.

Ein solches Energiekonzept erfordert neben der Versor-

gung der Kernkraftwerke mit Brennstoff auch dessen Wiederaufarbeitung. Für Uran-Plutoniumbrennstoffe erfolgt diese Wiederaufarbeitung heute hauptsächlich mit dem PUREX-Prozeß /11, 12/, die von thoriumhaltigen Brennstoffen überwiegend mit dem sogenannten THOREX-Prozeß /13, 14/.

Prinzipiell werden in beiden Verfahren die zerkleinerten Brennelemente zunächst in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Das Kernstück beider Prozesse ist die dann folgende Flüssig-Flüssig-Extraktion unter Verwendung von Tributylphosphat (TBP) als Extraktionsmittel. Dies wird als 30 vol-%ige Lösung eingesetzt, wobei Kerosin als Verdünner verwendet wird. Die interessierenden Verbindungen der Elemente Uran, Plutonium bzw. Thorium werden mit der letztgenannten Mischung unter Einschaltung chemischer Prozesse (Redoxreaktionen) sukzessive in Teilschritten voneinander getrennt. Zur Verringerung des Prozeßvolumens ist man gegenwärtig bestrebt z.B. diejenigen Teilschritte, in denen Chemikalien für Redoxreaktionen benötigt werden, durch elektrochemische Verfahren zu ersetzen /15/.

Die Prozeßführung dieser und anderer Verfahren erfolgt auch heute noch teilweise empirisch, da z.Z. immer noch ein Mangel an physikochemischen Daten herrscht.

Die Kenntnisse über das Transportverhalten der Salze der Actiniden- und Problemelemente in wäßrigen und nichtwäßrigen Systemen stellen somit wichtige Grundlagen zur theoretischen Erfassung der Verfahren und deren Optimierung dar. Ionenbeweglichkeiten, die aus Leitfähigkeits- und Überföhrungszahlmessungen zugänglich sind, liefern Aussagen über Grenzleitfähigkeiten, Assoziationskonstanten und Solvatationszahlen /16/.

Diffusionskoeffizienten wie auch Verteilungskoeffizienten sind sowohl für die Klärung der Extraktionskinetik als auch zur optimalen Gestaltung von Extraktionsapparaten notwendig.

Diese Arbeit soll in erster Linie einen Beitrag zur Vervollständigung der Transportdaten hinsichtlich der

letztgenannten Problematik in praxisnahen Thoriumnitrat-systemen leisten. Das ist sowohl im Rahmen des THOREX-Prozesses als auch für den PUREX-Prozeß von Bedeutung, weil Thoriumverbindungen als quasi inaktive Modells-substanzen für Plutonium(IV)-verbindungen angesehen und eingesetzt werden können /17, 18/.

Da praxisrelevante Lösungen Multikomponentensysteme darstellen, ist aufgrund thermodynamischer Kopplungen der Stoffströme für die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten eine vollständige Datenanalyse erforderlich.

Eine derartige Untersuchung ist, wenn exakt überhaupt möglich, für die Praxis zu arbeits- und zeitintensiv. In diesem Fall benötigt man daher Näherungsverfahren. Hier hat sich vor allem der sogenannte scheinbare Diffusionskoeffizient (vgl. Abschnitt 7.2) durchgesetzt, bei dessen Ermittlung die erwähnte thermodynamische Kopplung nicht berücksichtigt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll somit einerseits das Diffusionsverhalten von Thoriumnitrat in wäßrigen und praxisnahen salpetersauren Lösungen sowie in einer TBP/Dodecan-Mischung mit Näherungsverfahren bestimmt werden. Andererseits soll zum Vergleich eine vollständige Datenanalyse der Diffusionsvorgänge im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ durchgeführt werden. Derartige Untersuchungen sind bisher weder für Salze der Actiniden noch für Salze von 4:1 Elektrolyten vorgenommen worden. Es ist beabsichtigt für diese Messungen die Rayleigh-Interferenzoptik einzusetzen. Das genannte optische System konnte sich zur Durchführung einer vollständigen Datenanalyse von Diffusionsvorgängen bisher nicht durchsetzen, da Auswertungsverfahren hierfür erst seit 1979 verfügbar sind/19/.

Weiterhin wird das Diffusionsverhalten von Plutonium(IV)-nitrat in salpetersaurer Lösung - das mit einem Näherungsverfahren untersucht werden soll - dem des Thoriumnitrats gegenübergestellt.

Durch Entwicklung eines geeigneten Näherungsverfahrens soll unter Einsatz der Rayleigh-Interferenzoptik die Extrak-

tion von Thoriumnitrat aus wäßriger Salpetersäure mit einer TBP/Dodecan-Mischung in einem unbewegten System untersucht werden. Darüberhinaus soll mit diesem Verfahren eine Möglichkeit zur Abschätzung von Verteilungskoeffizienten erarbeitet werden, und zwar mit einer Genauigkeit wie sie für praxisrelevante Fragestellungen notwendig ist.

Durch Vergleich gemessener Konzentrationsprofile mit theoretisch berechneten soll versucht werden, Abschätzungen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beim Stoffaustausch an der Phasengrenze zu gewinnen. Die Interpretation der Meßergebnisse soll unter Berücksichtigung der Diffusionskoeffizienten durchgeführt werden, die als Ergebnisse der vollständigen Datenanalyse erhalten werden. Derartige Deutungen sind bisher bei Salzen der Actiniden nicht vorgenommen worden, da, wie bereits erwähnt, für diese Substanzgruppe gegenwärtig keine vollständige Datenanalyse von Diffusionsvorgängen in ternären Systemen vorliegt.

Sowohl für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten /20 - 26/ als auch für die Untersuchung der Extraktionskinetik /27, 28, 29/ und der Verteilungskoeffizienten gibt es verschiedene gebräuchliche Verfahren und Meßgeräte. Als Beispiel seien hier genannt: die Verfolgung von Überschichtungsversuchen mit einem Gouy-Interferometer /25/, die Lewis-Zellen-Technik /29/ sowie Rührzellen nach W. Nitsch /28/.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte jedoch eine analytische Ultrazentrifuge (im folgenden als AUZ bezeichnet) Verwendung finden. Dieses Meßgerät, das seine Anwendung gewöhnlich in der makromolekularen Chemie und in der Biochemie findet, ist aufgrund seines Aufbaus und Meßprinzips für die Ermittlung physikochemischer Daten radioaktiver Substanzen, besonders von Salzen der Actinidenelemente, gut geeignet, da hier nur sehr kleine Lösungsvolumina eingesetzt werden müssen/30/. Außerdem stellen die Meßzellen einer AUZ ein umschlossenes, auslaufsicheres System dar, so daß Lösungen radioaktiver Substanzen in diesen Zellen bequem handhabbar sind.

Die Rayleigh-Interferenzoptik der AUZ konnte jedoch nicht ohne weiteres für die Transportuntersuchungen eingesetzt werden, da die vorhandene Quecksilberhochdrucklampe eine zu geringe Lichtintensität aufweist, um relativ schnelle Vorgänge wie Diffusion und Extraktion der hier interessierenden Verbindungen zu verfolgen.

Als Teil dieser Arbeit mußte daher zunächst eine Laseroptik in die AUZ eingebaut werden.

2. Grundlagen der Diffusion in Lösung

Zu den irreversiblen Prozessen gehören neben chemischen Reaktionen die Transportvorgänge wie Wärmeleitung, innere Reibung, Elektrizitätsleitung und Diffusion.

Unter Diffusion versteht man jeden Transport von Materie, wobei Temperatur- und Druckunterschiede sowie äußere Kraftfelder ausgeschlossen seien /31/.

Hierbei kann der durch Konzentrationsgradienten verursachte Materietransport in einer Mischung beliebigen Aggregatzustandes erfolgen.

Die Wirkung der Konzentrationsgradienten wird durch die Diffusionsstromdichten beschrieben. Die Diffusionsstromdichte $\vec{J}_i$ der Teilchensorte i wird definiert als:

$$(2.1) \quad \vec{J}_i \equiv c_i(\vec{u}_i - \vec{\omega})$$

Hier ist c_i die Konzentration der Partikelsorte i . Der Vektor $\vec{u}_i$ ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchenart i . Der Betrag J_i gibt die Stoffmenge der Teilchensorte i an, welche pro Zeit- und Flächeneinheit senkrecht durch eine Bezugsfläche strömt, die mit der Geschwindigkeit $\vec{\omega}$ bewegt wird. Die Bezugsgeschwindigkeit wird in flüssigen Systemen derart gewählt, daß gilt:

$$(2.2) \quad \vec{\omega} = \sum_i \beta_i \vec{u}_i$$

$$(2.3) \quad \sum_i \beta_i = 1$$

Die β_i sind hier als Gewichtungsfaktoren zu verstehen. Aus den obigen Gleichungen folgt:

$$(2.4) \quad \sum_i \frac{\beta_i}{c_i} \vec{J}_i = 0 \quad .$$

D.h., es gibt nur $N-1$ unabhängige Diffusionsstromdichten für N Teilchensorten.

Von der Vielzahl der möglichen Bezugsgeschwindigkeiten /32/ seien die für die Untersuchung von Transportvorgängen vorzugsweise gewählten im folgenden erläutert.

2.1 Bezugssysteme

2.1.1 Das Ficksche Bezugssystem

Beim Fickschen Bezugssystem, das häufig bei der Behandlung der Diffusion benutzt wird, ist es die mittlere Volumengeschwindigkeit $\vec{V}$, die als Bezugsgeschwindigkeit zugrunde gelegt wird.

Es gilt hier:

$$(2.5) \quad \vec{V} = \sum_i c_i V_i \vec{U}_i \quad .$$

Hierbei ist V_i das partielle Molvolumen der Teilchenart i . Unter Berücksichtigung von Gl.2.2 folgt:

$$(2.6) \quad \bar{\omega} = \bar{v} \quad \beta_i = c_i V_i$$

Beachtet man, daß $\sum_i c_i V_i = 1$ ist, so folgt für die Diffusionsstromdichte:

$$(2.7) \quad \bar{J}_i \equiv c_i (\bar{u}_i - \bar{v})$$

Der Index v in obiger sowie in allen folgenden Gleichungen kennzeichnet in Anlehnung an die angelsächsische Literatur das Ficksche Bezugssystem (volume fixed frame).

Aus den Gleichungen 2.4 und 2.6 ergibt sich weiterhin:

$$(2.8) \quad \sum_i V_i \bar{J}_i = 0$$

Das Ficksche Bezugssystem ist für die Auswertung von Diffusionsversuchen von großer Bedeutung, da es unter Verwendung der Näherung $\bar{v} = 0$ mit dem Laborsystem identisch wird. Dies ist dann der Fall, wenn während des Diffusionsvorgangs keine Volumenänderung auftritt, d.h., wenn die partiellen spezifischen Volumina konzentrationsunabhängig sind.

2.1.2 Das Hittorfsche Bezugssystem

Zur Beschreibung von Transportvorgängen bei Elektrolytlösungen benutzt man vorzugsweise die Geschwindigkeit ${}_s\vec{u}$ des undissoziierten Lösungsmittels (Index 1) als Bezugsgeschwindigkeit. Hier gilt mit ${}_s\vec{u} = \vec{u}_1$:

$$\beta_1 = 1 \quad , \quad \beta_j = 0 \quad \text{für} \quad j \geq 2$$

und ${}_s\vec{J}_i = 0$.

Die Diffusionsstromdichte ist dann definiert als:

$$(2.9) \quad {}_s\vec{J}_i \equiv c_i(\vec{u}_i - \vec{u}_1) .$$

Der Index s kennzeichnet das Hittorfsche Bezugssystem (solvent fixed frame).

2.2 Die Fickschen Gesetze

Für ein differentielles Volumenelement eines kontinuierlichen Systems gilt unter Berücksichtigung der allgemeinen Kontinuitätsgleichung /33/ folgende lokale Mengenbilanz, wenn chemische Reaktionen ausgeschlossen sind:

$$(2.10) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{x,y,z} = -\operatorname{div}(c_i \vec{u}_i) \quad .$$

Das Produkt $c_i \vec{u}_i$ ist die Diffusionsstromdichte der Teilchensorte i mit der mittleren Geschwindigkeit $\vec{u}_i$.

Unter Verwendung der Gleichungen 2.1 und 2.10 ergibt sich:

$$(2.11) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{x,y,z} = -\operatorname{div}(c_i \vec{w}) - \operatorname{div} \vec{J}_i \quad .$$

Der Materietransport gliedert sich also in den konvektiven Anteil $c_i \vec{w}$ und den der Diffusionsstromdichte $\vec{J}_i$.

Sowohl die Erfahrung /34/ als auch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse zeigen nun, daß sich jede der unabhängigen Diffusionsstromdichten durch eine homogene lineare Funktion aller unabhängigen Konzentrationsgradienten darstellen läßt.

Für N Teilchenarten gilt im Fickschen Bezugssystem /34/:

$$(2.12) \quad \vec{J}_i = - \sum_{k=2}^N D_{ik} \operatorname{grad} c_k \quad (i=2,3, \dots, N) \quad .$$

Die D_{ik} heißen Diffusionskoeffizienten und können im allgemeinen Fall Funktionen sowohl der Temperatur, des Druckes als auch der Konzentration sein.

Setzt man Gleichung 2.12 in Gleichung 2.11 ein, so gilt im Fickschen Bezugssystem:

$$(2.13) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{x,y,z} = -\operatorname{div} (c_i \vec{v}) + \operatorname{div} \left(\sum_{k=2}^N D_{ik} \operatorname{grad} c_k \right).$$

Unter Vernachlässigung des konvektiven Anteils mit der in Abschnitt 2.1.1 gemachten Näherung gilt dann folgende Beziehung, die für die Auswertung der meisten Diffusionsversuche die Grundlage darstellt:

$$(2.14) \quad \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{x,y,z} = \operatorname{div} \left(\sum_{k=2}^N D_{ik} \operatorname{grad} c_k \right) \quad (i=2,3,\dots,N)$$

Die Gleichungen 2.12 und 2.14 stellen somit die verallgemeinerte Form des ersten bzw. zweiten Fickschen Gesetzes dar.

2.2.1 Binäres System

Hierunter wird ein System verstanden, das aus zwei Komponenten besteht (Komponenten im Sinne der Phasenregel). Es handelt sich also entweder um zwei Nichtelektrolyte oder um einen Nichtelektrolyten und einen binären Elektrolyten.

Geht man davon aus, daß das Dissoziationsgleichgewicht des Elektrolyten sich schnell im Vergleich zur Konzentrationsänderung durch Diffusion einstellt, gibt es in beiden Fällen zwar zwei unabhängig wandernde Stoffe, nämlich den Elektrolyten und den Nichtelektrolyten oder zwei Nichtelektrolyte, aber nur einen unabhängigen Diffusionskoeffizienten D /35/. Da bei reiner Diffusion die elektrische Stromdichte gleich

Null werden muß und die Bewegung der Kationen und Anionen gekoppelt ist, diffundiert daher der Elektrolyt als wäre er ein aus nur einer einzigen Partikelsorte aufgebauter Stoff /36/. Für ein binäres System wie z.B. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-H}_2\text{O}$ gilt im Fickschen Bezugssystem unter Anwendung der Gleichung 2.14 mit der Konzentration c des Elektrolyten:

$$(2.15) \quad \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x,y,z} = \text{div}(\sqrt{v}D \text{ grad } c) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\sqrt{v}D \frac{\partial c}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\sqrt{v}D \frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sqrt{v}D \frac{\partial c}{\partial z}\right) .$$

Reduziert man der Einfachheit halber auf die Raumkoordinate x und ist $\sqrt{v}D$ nicht explizit von der Lagekoordinate abhängig, so gilt /37/:

$$(2.16) \quad \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \sqrt{v}D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) + \frac{d\sqrt{v}D}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 .$$

Ist die Änderung von $\sqrt{v}D$ in dem betrachteten Konzentrationsgebiet hinreichend klein, so kann man den zweiten Term vernachlässigen und das 2. Ficksche Gesetz lautet:

$$(2.17) \quad \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \sqrt{v}D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) .$$

Für den stationären Zustand mit einem konstanten Konzentrationsgradienten gilt die folgende vereinfachte Form des 1. Fickschen Gesetzes:

$$(2.18) \quad \sqrt{v}\vec{J} = -\sqrt{v}D \text{ grad } c = -\sqrt{v}D \frac{dc}{dx} .$$

2.2.2 Ternäres System

Hierunter versteht man ein System das a) entweder aus einem binären Elektrolyten, einem Nichtelektrolyten und einem neutralen Lösungsmittel oder b) aus zwei Nichtelektrolyten und einem neutralen Lösungsmittel zusammengesetzt ist oder aber c) aus zwei binären Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion und einem neutralen Lösungsmittel besteht /38, 39/.

Bei der letztgenannten Kombination existieren drei unabhängig wandernde Stoffe. Jedoch braucht bei Mehrkomponentensystemen die Zahl der unabhängig wandernden Stoffe nicht immer identisch zu sein mit der Zahl der Komponenten im Sinne der Phasenregel /35/.

Für ein System wie $\text{Th}(\text{NO}_3)_4(1) - \text{HNO}_3(2) - \text{H}_2\text{O}(3)$, das dem Fall c entspricht, gilt für die experimentellen Diffusionsstromdichten unter Anwendung des von Baldwin, Dunlop und Gosting /40, 41/ vorgeschlagenen Formalismus für das Ficksche Bezugssystem (auf die vektorielle Schreibweise wird hier verzichtet):

$$(2.19) \quad {}_vJ_1 = -{}_vD_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} - {}_vD_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x}$$

$$(2.20) \quad {}_vJ_2 = -{}_vD_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x} - {}_vD_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} .$$

Ein Ausdruck für die Diffusionsstromdichte der Komponente (3) des Lösungsmittels wird hierbei wegen der Bedingung in Gleichung 2.8 nicht explizit formuliert.

Die in den Gleichungen 2.19 und 2.20 auftretenden Diffusionskoeffizienten ${}_vD_{11}$ und ${}_vD_{22}$ heißen Hauptdiffusionskoeffizienten und beschreiben jeweils den Teil der Diffusionsstromdichte der Komponente (1) oder (2), verursacht durch den eigenen Konzentrationsgradienten.

Die Koeffizienten v_{D12} und v_{D21} heißen Kreuzdiffusionskoeffizienten und beschreiben den Teil der Diffusionsstromdichte, der durch den Konzentrationsgradienten der anderen Komponente (2) oder (1) hervorgerufen wird. Im allgemeinen gilt $v_{D12} \neq v_{D21}$, jedoch besteht über die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung unter der Annahme der mikroskopischen Reversibilität eine quantitative Beziehung zwischen ihnen /43/.

Für nichtstationäre Zustände gelten an Stelle der Gleichungen 2.19 und 2.20 auch folgende Beziehungen, wobei ebenso näherungsweise davon ausgegangen wird, daß die Diffusionskoeffizienten in dem untersuchten Konzentrationsbereich von der Konzentration unabhängig sind:

$$(2.21) \quad \left(\frac{\partial c_1}{\partial t} \right)_x = v_{D11} \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \right) + v_{D12} \left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \right) ,$$

$$(2.22) \quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial t} \right)_x = v_{D22} \left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \right) + v_{D21} \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \right) .$$

2.3 Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für freie Diffusionsvorgänge

Unter freien Diffusionsvorgängen werden Prozesse verstanden, bei denen sich während der Beobachtungszeit des Transports der gelösten Stoffe, deren Anfangskonzentrationen sich an den Enden der Meßzelle nicht ändern /44/.

Sowohl für das binäre als auch das ternäre System stellt die Integration des 2. Fickschen Gesetzes die Grundlage für die

Auswertung solcher Versuche dar. Die Bedingungen für die Integration des 2. Fickschen Gesetzes seien zunächst am binären, dann am ternären System erläutert.

2.3.1 Binäres System

Durch Überschichtung existiere zur Zeit $t=0$ eine scharfe Grenzschicht an der Stelle $x=0$ zwischen einer unteren konzentrierteren Lösung eines Stoffes (Anfangskonzentration c_A^0) und einer darüber befindlichen verdünnteren Lösung (Anfangskonzentration c_B^0).

Es gilt hierbei: $c=c_A^0$ für $x > 0$,
 $c=c_B^0$ für $x < 0$.

Die Konzentrationsdifferenz des Stoffes ist dann:

$$\Delta c = c_A^0 - c_B^0.$$

Die mittlere Konzentration $\bar{c}$ ist gegeben durch die Beziehung:
 $\bar{c} = 1/2(c_A^0 + c_B^0)$.

Für $t > 0$ gilt bei freier Diffusion:

$$c \rightarrow c_A^0 \text{ für } x \rightarrow +\infty,$$

$$c \rightarrow c_B^0 \text{ für } x \rightarrow -\infty.$$

Die Integration der Gleichung 2.17 ergibt bekanntlich folgende Konzentrationsverteilung /45, 46/:

$$(2.23) \quad c = \bar{c} + \frac{\Delta c}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(x/2)\sqrt{DT}} \exp(-\beta^2) d\beta.$$

Die Gradientenverteilung lautet:

$$(2.24) \quad \frac{\partial c}{\partial x} = + \frac{\Delta c}{2\sqrt{\pi_v D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4_v D t}\right).$$

Für die Grenzschichtmitte an der Stelle $x=0$ gilt:

$$(2.25) \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = + \frac{\Delta c}{2\sqrt{\pi_v D t}}.$$

2.3.2 Ternäres System

Auch hier existiere zur Zeit $t=0$ durch Überschichtung zweier Lösungen eine scharfe Grenzschicht an der Stelle $x=0$. Für die zwei gelösten Stoffe (vgl. Abschnitt 2.2.2) gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$c(i) = \bar{c}(i) + \Delta c(i) / 2 \quad x > 0 \quad t=0 \quad (i=1,2),$$

$$c(i) = \bar{c}(i) - \Delta c(i) / 2 \quad x < 0 \quad t=0 \quad (i=1,2).$$

$\bar{c}(i)$ und $\Delta c(i)$ entsprechen den Definitionen des letzten Abschnitts für den Stoff i der entsprechenden Lösung. $c_A^0(i)$ und $c_B^0(i)$ sind die entsprechenden Anfangskonzentrationen unterhalb ($x > 0$) und oberhalb ($x < 0$) der Grenzschicht.

Für $t > 0$ gilt dann ebenfalls:

$$c(i) = \bar{c}(i) + \Delta c(i)/2 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \quad (i=1,2) ,$$

$$c(i) = \bar{c}(i) - \Delta c(i)/2 \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} \quad (i=1,2) .$$

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen und der Annahme, daß die Diffusionskoeffizienten konzentrationsunabhängig sind, haben Fujita und Gosting /47/ die Kontinuitätsgleichung (Gleichungen 2.21 und 2.22) gelöst. Ihr Ergebnis zeigt, daß die Brechungsindexgradientenkurve in einem 3-Stoff-System die Summe zweier Gaußkurven ist:

$$(2.26) \quad n = \bar{n}(\bar{c}(1), \bar{c}(2)) + (\Delta n/2) [\Gamma_+ \operatorname{erf}(\sqrt{D_+} y) + \Gamma_- \operatorname{erf}(\sqrt{D_-} y)]$$

In dieser Gleichung ist n der Brechungsindex, Δn ist der Brechungsindexunterschied der beiden Lösungen über die anfängliche Grenzschicht. $\bar{n}(\bar{c}(1), \bar{c}(2))$ ist der Brechungsindex einer Lösung mit den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(1)$ und $\bar{c}(2)$. Außerdem ist:

$$\Gamma_+ + \Gamma_- = 1 ,$$

$$y = x/2\sqrt{t} .$$

Weiterhin gilt:

$$(2.27) \quad \sigma_+ = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\sqrt{D_{22} + D_{11}}) + [(\sqrt{D_{22} - D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12} D_{21}}]^{1/2}}{\sqrt{D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}}} \right\} .$$

$$(2.28) \quad \sigma_- = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\sqrt{D_{22} + D_{11}}) - [(\sqrt{D_{22} - D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12} D_{21}}]^{1/2}}{\sqrt{D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}}} \right\} .$$

Hier sind R_1 und R_2 die entsprechenden Brechungsindexinkremente, die über die Beziehungen (2.29) $\Delta n = R_1 \Delta c(1) + R_2 \Delta c(2)$,

$$(2.30) \quad \Gamma_+ = (2/\Delta n) (R_1 K_1^+ + R_2 K_2^+)$$

und

$$(2.30a) \quad \Gamma_- = (2/\Delta n) (R_1 K_1^- + R_2 K_2^-)$$

verknüpft sind.

Die Koeffizienten K_1^+ , K_2^+ , K_1^- und K_2^- sind mit den Diffusionskoeffizienten und den Konzentrationsdifferenzen $\Delta c(2)$ und $\Delta c(1)$ wie folgt verbunden:

$$(2.31) \quad K_1^+ = \frac{\{(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}}) + [(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12}}\sqrt{D_{21}}]^{1/2}\} \Delta c(1) - 2\sqrt{D_{12}} \Delta c(2)}{4[(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12}}\sqrt{D_{21}}]^{1/2}},$$

$$(2.32) \quad K_1^- = - \frac{\{(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}}) - [(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12}}\sqrt{D_{21}}]^{1/2}\} \Delta c(1) - 2\sqrt{D_{12}} \Delta c(2)}{4[(\sqrt{D_{22}} - \sqrt{D_{11}})^2 + 4\sqrt{D_{12}}\sqrt{D_{21}}]^{1/2}}.$$

Die Ausdrücke für K_2^+ und K_2^- erhält man durch vollständiges Vertauschen der Indizes 1 und 2.

2.4 Theorie der Diffusion in binären Elektrolytlösungen

Obgleich sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Diffusion in Elektrolytlösungen die Bewegung von Ionen in Lösung beinhaltet, gibt es jedoch entscheidende Unterschiede.

Während bei der elektrolytischen Leitfähigkeit positive und negative Ionen in entgegengesetzter Richtung wandern, bewegen sie sich bei reinen Diffusionsvorgängen in gleicher Richtung.

Ebenso ist bei extremer Verdünnung von Lösungen zu beobachten, daß die Ionen in einem elektrischen Feld unabhängig voneinander wandern, bei reinen Diffusionsvorgängen aber mit gleicher Geschwindigkeit, da sonst eine Ladungstrennung in der Lösung auftreten würde.

Eine molekularkinetische Theorie, die sowohl die Elektrizitätsleitung als auch die Diffusion verbindet, wurde zuerst von Onsager und Fuoss /48/ aufgestellt. Einen Überblick dieser Theorien verschaffen die Monographien von Robinson und Stokes /49/ sowie von Harned und Owen /50/.

Die Theorie von Onsager und Fuoss liefert für den Diffusionskoeffizienten nun folgendes Ergebnis:

$$(2.33) \quad {}_sD = (1 + \tilde{f})(D^0 + \Delta) .$$

Hierbei ist: $\tilde{f} = c \frac{\partial \ln \gamma}{\partial c} ,$

wobei c = Konzentration des gelösten Stoffes und
 γ = konventioneller Aktivitätskoeffizient in
 der c -Skala

sind.

D^0 ist der Grenzwert des Diffusionskoeffizienten $_sD$ beim Übergang zu extremer Verdünnung, d.h. :

$$D^0 \equiv \lim_{c \rightarrow 0} {}_sD .$$

Weiterhin gilt nach Debye-Hückel:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(c \frac{\partial \ln \gamma}{\partial c} \right)_{T,P} = 0 .$$

Daher ist:

$$(2.34) \quad D^0 = \frac{RT}{F^2} \left(\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \right) \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} ,$$

T = thermodynamische Temperatur,

R = allgemeine Gaskonstante,

F = Faradaykonstante,

z_1/z_2 = Ladungszahl des Kations bzw. des Anions und

λ_1^0/λ_2^0 = Ionenäquivalentleitfähigkeiten des Kations
bzw. des Anions bei extremer Verdünnung.

In Gleichung 2.33 ist Δ ein Term, der den elektrophoretischen Effekt berücksichtigt. Der bei der elektrolytischen Leitfähigkeit zusätzlich auftretende Relaxationseffekt spielt bei der Diffusion hingegen keine Rolle /51/.

Die Datenanalyse einer Vielzahl von Experimenten zeigt jedoch, daß der Beitrag des elektrophoretischen Effekts sehr klein ist /52/.

Vernachlässigt man den elektrophoretischen Term Δ , so gilt:

$$(2.35) \quad {}_sD = (1 + \tilde{r})D^0, \quad \Delta = 0, \quad \tilde{r} \neq 0.$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wird hierbei allein auf die des Aktivitätskoeffizienten zurückgeführt. Die Beziehung 2.35 wird auch als Nernst-Hartley Gleichung bezeichnet /53/. Daß diese Gleichung auch bei verdünnten Lösungen nur zur Abschätzung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dienen kann, zeigt die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse /54, 55/. Die folgende Gleichung, die dieser Theorie entstammt, liefert im Hittorfschen Bezugssystem den Zusammenhang zwischen den phänomenologischen Koeffizienten L_{ij} und den Meßgrößen $t_{i,j}$, Λ und ${}_sD$.

$$(2.36) \quad L_{ij} = \frac{v_i z_i t_{ij} \Lambda c}{z_i z_j F^2} + \frac{v_i v_j {}_sD c}{RT v (1 + \tilde{r})}, \quad i, j = 1, 2,$$

- L_{ij} = phänomenologische Koeffizienten,
- v = stöchiometrische Koeffizienten mit $v = v_1 + v_2$,
- $t_{i,j}$ = Überföhrungszahl,
- Λ = Äquivalentleitfähigkeit,
- c = Stoffmengenkonzentration und
- F = Faradaykonstante.

Für die Koeffizienten L_{12} und L_{21} gilt: $L_{12} = L_{21}$ (Onsagersche Reziprozitätsbeziehung).

Setzt man mit $i=1$ und $j=2$ in die Gleichung 2.36 die Größen t_i^0 und t_j^0 sowie Λ^0 ein, so erhält man:

$$(2.37) \quad L_{12} = \frac{v_1 z_1 t_1^0 t_2^0 \Lambda^0 c}{z_1 z_2 F^2} + \frac{v_1 v_2 {}_sD c}{RT v (1 + \tilde{r})}.$$

Auflösen von Gleichung 2.37 nach s_D ergibt unter Berücksichtigung von

$$(2.38) \quad s_D = \frac{RT}{F^2} \left(\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1 z_2|} \right) \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 + \lambda_2^0} (1 + \tilde{r}) + \frac{L_{12}}{c} \left[\frac{RT \cdot v (1 + \tilde{r})}{v_1 v_2} \right] :$$

$$(2.39) \quad s_D = D^0 (1 + \tilde{r}) + \frac{L_{12}}{c} \left[\frac{RT \cdot v (1 + \tilde{r})}{v_1 v_2} \right] .$$

Der Vergleich von Beziehung 2.39 mit der Gleichung 2.35 ergibt, daß der Unterschied gerade

$$(2.40) \quad \frac{L_{12}}{c} \left[\frac{RT \cdot v (1 + \tilde{r})}{v_1 v_2} \right]$$

ausmacht. Der phänomenologische Koeffizient L_{12} beinhaltet die interionischen Wechselwirkungen /55/ und ist nur dann gleich Null, wenn es sich um eine "unendlich verdünnte" Lösung handelt. Sobald die Konzentration des Elektrolyten erhöht wird, nimmt die Größe von L_{12}/c erheblich zu und kann sogar in Größenordnungen der Ausdrücke L_{11}/c und L_{22}/c gelangen. Bei den letztgenannten Größen handelt es sich um die sogenannten Intrinsicbeweglichkeiten der Kationen und Anionen /56, 57/. Man versteht hierunter die Beweglichkeiten, die die Kationen bzw. Anionen hätten, existierten keine Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen.

Da die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in der Hierarchie der Theorien einen höheren Stellenwert als die Kinetik einnimmt, kann somit von der Gleichung 2.35 erwartet werden, daß sie den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten nur bei sehr verdünnten Lösungen annähernd richtig beschreibt. Bereits bei Konzentrationen von $c \approx 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l können erhebliche Abweichungen auftreten /55/.

Wie man Gleichung 2.35 entnehmen kann, handelt es sich bei sD um den Diffusionskoeffizienten im Hittorfschen Bezugssystem, während die gemessenen Diffusionskoeffizienten oft dem Fickschen Bezugssystem entstammen. Obwohl bei extrem verdünnten Lösungen sD und vD identisch sind, macht sich jedoch bei endlichen Konzentrationen ein Unterschied bemerkbar. sD läßt sich aber dann mit Hilfe folgender Beziehung berechnen /58/:

$$(2.41) \quad sD = \frac{1}{1 - \rho_1^* \tilde{v}_1} vD ,$$

$$(2.42) \quad \rho_{\text{Lös.}} = \rho_{H_2O} + \rho_1^* \quad (\text{Definitionsgleichung von } \rho_1^*) .$$

Hierbei ist:

ρ_{H_2O} = Dichte des Wassers und

$\rho_{\text{Lös.}}$ = Dichte der Lösung,

$\tilde{v}_1$ = partielles spezifisches Volumen
des gelösten Stoffes.

2.5 Diffusion in binären Nichtelektrolytlösungen

Der Diffusionskoeffizient D einer binären Nichtelektrolytlösung ist gewöhnlich sowohl eine Funktion der Stoffzusammensetzung als auch der Temperatur, wobei die Druckabhängigkeit in der Regel vernachlässigt wird. Die Abhängigkeit der genannten Größe von der Zusammensetzung des Stoffgemisches ist der folgenden Gleichung zu entnehmen /59/:

$$(2.43) \quad D = D^0 \left(1 + \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln x_i} \right)_{T,P} \right) \quad i=1,2 ,$$

Es bedeuten:

x_i = Stoffmengenanteil des Stoffes i ,
 f_i = Aktivitätskoeffizient der x -Skala,
 T = thermodynamische Temperatur,
 P = Druck.

D^0 ist der Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung. Bezeichnet man das Lösungsmittel mit dem Index 1 und den gelösten Stoff mit dem Index 2, so ist für $x_1 \rightarrow 1$ und $x_2 \rightarrow 0$:

$$(2.44) \quad D^0 \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} D.$$

Sowohl die molekulartheoretische Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, als auch gewisse phänomenologische Ansätze, die den Diffusionskoeffizienten D mit der Viskosität und bestimmten thermodynamischen Funktionen der Mischung verbinden, haben jedoch bei endlichen Konzentrationen zu keiner befriedigenden Lösung geführt /60/.

Eine Abschätzung des Diffusionsverhaltens für den Fall $x_2 \rightarrow 0$ gestattet die Stokes-Einstein Gleichung /60, 61/:

$$(2.45) \quad D^0 = \frac{k^* T}{6\pi\eta r}.$$

Es ist:

k^* = Boltzmannkonstante,
 η = Viskosität der Lösung,
 T = thermodynamische Temperatur und
 r = Radius des diffundierenden Teilchens.

Die obige Beziehung gilt für kugelförmige, diffundierende Moleküle, die groß im Verhältnis zu den Lösungsmittelteilchen sind. Auch bei großen Molekülen, die eine andere Gestalt aufweisen, bleibt bei konstanter Temperatur die Aussage gültig, daß der Diffusionskoeffizient D der Viskosität η umgekehrt proportional ist /60/.

2.6 Stofftransport in unbewegten zweiphasigen Systemen

Stofftransport und chemische Reaktionen in flüssigen 2-Phasen-Systemen haben bei zahlreichen biologischen und industriellen Prozessen eine große Bedeutung.

Chemische Reaktionen (z.B. Dehydratationsvorgänge, Komplexbildungsreaktionen) können hierbei in den jeweiligen Phasen bzw. an der Phasengrenzfläche auftreten.

Die Geschwindigkeit des Phasenübergangs eines Stoffes kann durch die Kinetik der chemischen Reaktion oder aber durch die Diffusion der betreffenden Spezies bestimmt sein.

Ein Beispiel stellt die Extraktion eines Stoffes aus einer wäßrigen in eine organische Phase dar.

Nimmt man zunächst an, daß die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des extrahierbaren Stoffes sowohl reaktionskinetisch als auch durch Diffusion bestimmt ist, dann gilt für die anorganische (mit I bezeichnet) und die organische (mit II bezeichnet) Phase im eindimensionalen Fall /62/:

$$(2.46) \quad D_I \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2} + f(c_I) = \frac{\partial c_I}{\partial t} \quad x < 0 ,$$

$$(2.47) \quad D_{II} \frac{\partial^2 c_{II}}{\partial x^2} + f(c_{II}) = \frac{\partial c_{II}}{\partial t} \quad x > 0 .$$

Hier ist $f(c_I)$ bzw. $f(c_{II})$ das Zeitgesetz der chemischen Reaktion, welches die Abnahme bzw. die Zunahme der Konzentration c des extrahierbaren Stoffes in der entsprechenden Phase angibt. D_I und D_{II} sind die Diffusionskoeffizienten des Stoffes in der anorganischen bzw. organischen Phase.

Erste Rückschlüsse auf den Extraktionsmechanismus kann man nun erhalten, wenn man den Übergang des Stoffes aus der anorganischen in die organische Phase im Detail verfolgt. Dies kann durch Vergleich theoretisch berechneter mit experimentell ermittelten Konzentrationsprofilen vorgenommen werden /63/.

Bei dieser theoretischen Rückrechnung wird davon ausgegangen, daß allein Diffusionsvorgänge die Geschwindigkeit der Extraktion bestimmen. Unter dieser Voraussetzung reduzieren sich die Gleichungen 2.46 und 2.47 zu:

$$(2.48) \quad D_I \frac{\partial^2 c_I}{\partial x^2} = \frac{\partial c_I}{\partial t} \quad x < 0 ,$$

$$(2.49) \quad D_{II} \frac{\partial^2 c_{II}}{\partial x^2} = \frac{\partial c_{II}}{\partial t} \quad x > 0 .$$

Die durch Überschichtung gebildete Phasengrenze habe die Ortskoordinate $x=0$. Außerdem gelte für $t=0$:

$$c_I = c^0 \quad \text{für } x < 0 ,$$

$$c_{II} = 0 \quad \text{für } x > 0 ,$$

(c^0 = Anfangskonzentration zur Zeit $t=0$).

Während der Versuchsdauer des Experiments wird weiterhin angenommen, daß die Bedingungen der freien Diffusion gelten, d.h. keine Änderung der Konzentration an den Enden der Meßzelle beobachtet wird.

Die Gleichgewichtsverteilung zwischen organischer und anorganischer Phase sei für $t > 0$ an der Phasengrenze eingestellt:

$$(2.50) \quad \frac{(c_{II})_{x=0}}{(c_I)_{x=0}} = k.$$

Da in obiger Gleichung die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden, handelt es sich bei der Größe k nur um die scheinbare Verteilungskonstante. Die allgemeinen Lösungen der Gleichungen 2.48 und 2.49 sind /64/:

$$(2.51) \quad c_I = c^0 \left\{ 1 - \frac{k\sqrt{D_{II}}}{k\sqrt{D_{II}} + \sqrt{D_I}} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} \right) \right] \right\}; x < 0,$$

$$(2.52) \quad c_{II} = c^0 \frac{k\sqrt{D_I}}{k\sqrt{D_{II}} + \sqrt{D_I}} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{II} t}} \right) \right]; x > 0.$$

c_I bzw. c_{II} gibt den Konzentrationsverlauf in der anorganischen bzw. organischen Phase als Funktion der Koordinate x und der Zeit t an.

Es ist jedoch zu beachten, daß in den Gleichungen 2.51 und 2.52 weder die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten noch die gegenseitige Beeinflussung der Stoffströme in Systemen mit mehr als zwei Komponenten berücksichtigt wird. Zusätzlich wurde, wie bereits oben erwähnt, der Einfluß der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt.

3. Bestimmung der partiellen spezifischen Volumina

Sowohl für die Umrechnung der Diffusionskoeffizienten von einem Bezugssystem in das andere (vgl. Abschnitt 2.4) als auch für die Molmasseuntersuchungen (vgl. Abschnitt 4.) sind die partiellen spezifischen Volumina von Bedeutung.

Für eine binäre Lösung (Lösungsmittel: Index 1, gelöster Stoff: Index 2) gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$(3.1) \quad V = m_1 \tilde{v}_1 + m_2 \tilde{v}_2 \quad ,$$

$\tilde{v}_1, \tilde{v}_2$ = partielle spezifische Volumina der Stoffe 1 bzw. 2,

m_1, m_2 = Massen der Stoffe 1 bzw. 2,

V = Volumen der Lösung.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $m_1 = m - m_2$ ist folgt aus obiger Gleichung:

$$(3.2) \quad \frac{1}{\rho} = \tilde{v}_1 + (\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1) w_2 \quad ,$$

ρ = Dichte der Lösung,

w_2 = Massenanteil des gelösten Stoffes.

Vernachlässigt man die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen spezifischen Volumens des Lösungsmittels ($\tilde{v}_1$), so erhält man mit $1/\rho_1 = \tilde{v}_1$:

$$(3.3) \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_1} + (\tilde{v}_2 - \frac{1}{\rho_1}) w_2.$$

Hierbei ist ρ_1 die Dichte des reinen Lösungsmittels und $\tilde{v}_2$ das scheinbare partielle spezifische Volumen des gelösten Stoffes.

Für das Volumen einer ternären Lösung (Lösungsmittel: Index 1) gilt bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur:

$$(3.4) \quad V = m_1 \tilde{v}_1 + m_2 \tilde{v}_2 + m_3 \tilde{v}_3 \quad ,$$

V = Volumen der Lösung,
 $\tilde{v}_1, \tilde{v}_2, \tilde{v}_3$ = partielle spezifische Volumina der
 Stoffe 1, 2, 3.

Division der obigen Gleichung durch m ergibt:

$$(3.5) \quad \frac{1}{\rho} = \tilde{v}_1 + w_2 (\tilde{v}_2 - \tilde{v}_1) + w_3 (\tilde{v}_3 - \tilde{v}_1) \quad .$$

Unter der Annahme eines konstanten Massenverhältnisses m_2/m_1 ist ρ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nur eine Funktion von m_3/m_1 .

$\tilde{v}_1$ und $\tilde{v}_2$ werden in Gleichung 3.5 bei konstantem m_2/m_1 als von m_3/m_1 unabhängig angesehen.

Unter Berücksichtigung, daß:

$$(3.6) \quad \rho_{\text{binär}} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \tilde{v}_1 + m_2 \tilde{v}_2}$$

ist, folgt:

$$(3.7) \quad V = \frac{1}{\rho_{\text{binär}}} (m_1 + m_2) + m_3 \tilde{v}_3 \quad .$$

$\tilde{v}_3$ ist jetzt das scheinbare partielle spezifische Volumen.

Beachtet man, daß $m = m_1 + m_2 + m_3$ und $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ ist, ergibt sich nach Division durch m :

$$(3.8) \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\text{binär}}} + (\tilde{v}_3 - \frac{1}{\rho_{\text{binär}}}) w_3.$$

4. Ermittlung der Ladungszahl und des Polymerisationsgrades von Elektrolyten

Ein häufig angewandtes Verfahren zur gleichzeitigen Ermittlung der Ladungszahl und des Polymerisationsgrades - und damit der molaren Masse eines Polymerelektrolyten - wurde von J.S. Johnson, K.A. Kraus und G. Scatchard /65/ entwickelt.

Die Untersuchungen werden im Sedimentationsgleichgewicht, das u.a. konstante Temperatur und konstante Rotorfrequenz voraussetzt /66/, in Gegenwart eines Fremdelektrolyten BX durchgeführt. Hierbei hat der Fremdelektrolyt mit der Polymerkomponente ein Ion gemeinsam (PX_z dissoziiert in Polymerionen P^z und in die Anionen X^- bzw. in die Kationen X^+ , z ist die Ladungszahl des Polymerions). Es wird weiterhin vorausgesetzt, daß der Fremdelektrolyt wenig sedimentiert, d.h. seine molare Masse klein gegenüber der des Polymerelektrolyten ist.

Bei diesem Verfahren werden die Komponenten neu definiert /67/. Für ein drei Komponentensystem wird an Stelle des Polymerelektrolyten PX_z die neue Komponente 2 als $PX_z - (z/2)BX$ festgelegt. Der Fremdelektrolyt wird nun als Komponente 3 bezeichnet.

Der Polymerisationsgrad N_z , für ein 3-Komponentensystem ist:

$$(4.1) \quad N_z = \frac{S}{A' - \frac{z'^2 c'_2}{2c_3} (S - \bar{\sigma})}$$

Ferner gilt:

$$(4.2) \quad S = \frac{d \ln c'_2}{d(x^2)} = S_e + \frac{\frac{z'^2 c'_2}{2A' c_3} (S - \bar{\sigma})^2}{1 + \frac{z'^2 c'_2 \bar{\sigma}}{2A' c_3}}$$

und

$$(4.3) \quad \bar{\sigma} = \frac{d \ln c_3}{d(x^2)} \approx \frac{M(BX) (1 - \tilde{v}_3 \rho) \omega^2}{4RT},$$

$$(4.4) \quad A' = \frac{M'_2 (1 - \tilde{v}_2 \rho) \omega^2}{2RT},$$

$$(4.5) \quad S_e = \frac{d \ln \left(\frac{1}{x} \frac{dc'_2}{dx} \right)}{d(x^2)} \approx \frac{d \ln \left(\frac{1}{x} \frac{dn^*}{dx} \right)}{d(x^2)}.$$

Es bedeuten:

c'_2 = Konzentration der Monomereinheit des
zu untersuchenden Polymerelektrolyten,

z' = Ladungszahl der Monomereinheit,

M'_2 = molare Masse der Monomereinheit des
undefinierten Polymeren,

c_3 = Konzentration der Komponente 3,

ρ = Dichte der Lösung,

N_z = Polymerisationsgrad,

$\tilde{v}$ = partielle spezifische Volumina und

$\frac{dn^*}{dx} = \left(\frac{dn}{dx} \right)_t - \left(\frac{dn}{dx} \right)_b$ = Differenz der Brechungsindexgradienten
zwischen Meß- (Index t) und Vergleichs-
lösung (Index b).

Für einen Versuch mit der Polymerelektrolytanfangskonzentration c^0 rechnet man für verschiedene z' -Werte den Polymerisationsgrad N_z , aus. Durch Änderung der Anfangskonzentration c^0 in weiteren Versuchen erhält man schließlich eine Schar von $N_z, (z')$ -Kurven, die sich in einem Punkt schneiden müssen. Bedingung ist jedoch, daß der Polymerelektrolyt monodispers ist, und daß die Dichte der Lösung sowie die partiellen spezifischen Volumina und die Aktivitätskoeffizienten konzentrationsunabhängig sind. Ferner darf sich die Ladungszahl im untersuchten Konzentrationsbereich nicht ändern.

5. Schutzmaßnahmen

5.1 Toxizitätsschutz

Die Actinidenelemente Thorium und Plutonium sind als überwiegende Alpha-Strahler radiotoxisch.

Sie können durch Inhalieren, Verschlucken oder über eine kontaminierte Wunde bzw. durch Hautresorption in den Körper gelangen. Die inkorporierten Radionuklide verursachen bedingt durch die hohe Energie und die geringe Reichweite der Alphastrahlung, hauptsächlich an ihrem Ablagerungsort, biologische Wirkungen.

Die Hauptablagerungsorte sind für natürliches Thorium und für Plutonium die Leber sowie das Skelett für Plutonium.

Die Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr für Inhalationen sind in der Strahlenschutzverordnung /68/ festgelegt und betragen für natürliches Thorium $1,8 \cdot 10^1$ Bq ($4,8 \cdot 10^{-10}$ Ci) und für Plutonium-239 $9,5 \cdot 10^{-1}$ Bq ($2,6 \cdot 10^{-11}$ Ci).

Bei den Arbeiten mit Thoriumnitratverbindungen konnten sich die Schutzmaßnahmen auf die Verhinderung der Resorption durch die Haut beschränken, weil keine Gefahr der Inhalation durch Staubbildung bestand. Da die Aufnahme von Thoriumverbindungen durch die Haut bei den teilweise verwendeten organischen TBP/Dodecan-Mischungen noch erhöht wird, wurde mit Schutzhandschuhen gearbeitet.

Die Plutoniumlösungen wurden in den für alle Transurane erforderlichen alphasicheren Handschuhkästen (Fa. Draht u. Schrader, Bruchhausen, Modell GFK Typ B2) hergestellt, die nebeneinander aufgebaut und durch je eine Einfachschele untereinander verbunden sind. Zur Vermeidung eines Aktivitätsaustritts durch mögliche Lecks steht jeder Handschuhkasten unter vermindertem Druck. Die Atmosphäre innerhalb des Kastens wird durch häufigen Luftwechsel ständig gereinigt. Hierbei wird die Luft über zwei Absolutfilter (Fa. Schneider-Poelmann, $50 \text{ m}^3/\text{h}$) ab-

gesaugt, wobei über zwei weitere PVC-Absolutfilter Luft aus dem Arbeitsraum nachströmt.

Das Einbringen von Gegenständen erfolgt durch mechanische Schleusen, wohingegen beim Entfernen die Schweißsacktechnik angewendet wird /69, 70/.

Man kann davon ausgehen, daß der Zeitaufwand beim Arbeiten in Handschuhkästen fünf- bis zehnmal so groß ist wie unter üblichen Laborbedingungen.

5.2 Verwendung der analytischen Ultrazentrifuge für radiochemische Messungen und Transport plutoniumhaltiger Lösungen innerhalb des Instituts

Beim Umgang mit transuranhaltigen Lösungen, deren Aktivitäten oberhalb der in der Strahlenschutzverordnung /68/ angegebenen Freigrenzen liegen, muß eine behördliche Sondergenehmigung eingeholt werden.

Obwohl bei sachgemäßer Arbeitsweise ein Aktivitätsaustritt aus einer ordnungsgemäß verschlossenen transuranhaltigen Ultrazentrifugen-Meßzelle nicht möglich ist, stellt diese im Sinne der Strahlenschutzverordnung ein offenes radioaktives Präparat dar.

Für die analytische Ultrazentrifuge mußte daher eine Sondergenehmigung des Senators für Wirtschaft und Verkehr beantragt werden.

Da das Transuranlabor der Abteilung Radiochemie im 6.Stockwerk des Instituts gelegen ist und sich die analytische Ultrazentrifuge im 1.Stockwerk befindet, war zusätzlich eine Transportgenehmigung der oben genannten Behörde notwendig. Zwar existierte zum fraglichen Zeitpunkt eine Genehmigung für die

Transurane Americium-241, Neptunium-237 und Curium-242 vom 30.6.1981, jedoch mußte eine mit sehr verschärften Auflagen verbundene Extragenehmigung für Plutonium beantragt werden. Diese Sondergenehmigung wurde am 30.11.1982 erteilt. Die wesentlichen Punkte dieser Genehmigung sind:

1. Die Rotorkammer der Ultrazentrifuge muß für eventuell notwendige Dekontaminationen vollständig mit einem abziehbaren Lack ausgekleidet sein.

2. Die zu verwendenden Meßzellen müssen vor den Versuchen in Testläufen auf ihre Dichtheit überprüft werden.

3. Es darf mit maximal 10 mg Reaktorplutonium (Nuklidgemisch: Pu-239, Pu-240, Pu-241 und Pu-242) außerhalb der Handschuhkästen der Abteilung Radiochemie umgegangen werden.

4. Die Füllung und Leerung der Meßzellen muß in Handschuhkästen erfolgen.

5. Der Transport vom 6. zum 1. Stockwerk des Instituts darf nur zu Zeiten erfolgen, in denen das Institut für den allgemeinen Lehr- und Besucherverkehr geschlossen ist. Die Beförderung, die nur im Lastenaufzug erfolgen darf, muß von zwei beruflich strahlenexponierten Personen, von denen einer der Strahlenschutzbeauftragte sein muß, durchgeführt werden. Zusätzlich müssen die Aufzugstüren in den betreffenden Stockwerken von einer weiteren Person überwacht werden.

6. Der Rotor, in dem sich die gefüllten Meßzellen befinden, darf nur in einem verschließbaren Behälter aus Metall transportiert werden.

7. Während des Transports ist der Transportbehälter durch eine Handkette mit dem Träger verbunden. Der Schlüssel für das Schloß der Handkette darf beim Beförderungsvorgang

nicht mitgeführt werden.

8. Die korrekte Durchführung der Messungen muß von zwei Wissenschaftlern, von denen einer der Strahlenschutzbeauftragte ist, kontrolliert werden.

9. Nach Beendigung der Versuche müssen die Meßzellen sofort wieder in das im 6.Stockwerk befindliche Transuranlabor gebracht werden.

Für den Transport wurde ein zylinderförmiger Behälter (Durchmesser: 28 cm, Höhe: 30 cm) aus Weißblech /71/ verwendet. Die Durchführung der Plutoniummessungen erforderte wegen der obigen Auflagen einen erheblichen Zeitaufwand, der um ein Vielfaches höher ist als mit einer inaktiven Verbindung.

6. Experimentelles

6.1 Verwendete Substanzen

Zur Herstellung sämtlicher Thoriumnitratlösungen sowie zur Bereitung des Thoriumnitrat-TBP-Komplexes wurde käufliches $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fa. Merck, Darmstadt, p.a.-Qualität) verwendet.

Für die wäßrigen Lösungen wurde ausschließlich deionisiertes Leitungswasser benutzt, das zusätzlich in einer Quarzapparatur zweifach destilliert worden war.

Die Salpetersäurestammlösungen wurden aus mehreren Ampullen Titrisol (Fa. Merck, Darmstadt) bzw. aus konzentrierter Salpetersäure (HNO_3 -Massenanteil 65%, p.a.-Qualität) hergestellt.

Für die Plutoniumnitratlösungen wurde eine vom Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH zur Verfügung gestellte salpetersaure Lösung ($c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/l}$) eingesetzt, deren Massenkonzentration 188,0 mg/ml Plutonium betrug. Die Isotopenzusammensetzung dieser Plutoniumnitratlösung war /72/: Pu-239 ca. 79%, Pu-240 ca. 19% und Pu-241 ca. 2%.

Zur Herstellung der organischen Lösungen wurden Tri-n-butylphosphat (TBP) und n-Dodecan eingesetzt (beide Produkte mit p.a.-Qualität, Fa. Merck bzw. Merck-Schuchardt).

6.2 Herstellung der wäßrigen Thoriumnitratlösungen

Obwohl Thoriumnitrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) nicht hygroskopisch ist, war das käufliche Präparat feucht, enthielt also neben dem

Kristallwasser noch anhaftendes H_2O . Es konnte somit nicht ohne Vorbehandlung für die Versuche eingesetzt werden. Für die Herstellung der Thoriumnitratlösungen in den verschiedenen Konzentrationsbereichen bot sich daher jeweils eine unterschiedliche Methode an.

6.2.1 System $Th(NO_3)_4 - H_2O$

Zur Herstellung der Lösungen mit $c(Th(NO_3)_4) \leq 0,12$ mol/l wurde das wasserhaltige Thoriumnitrat in einem Exsikkator über P_4O_{10} als Trockenmittel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Obwohl laut Literaturangaben /73/ $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ über P_4O_{10} kein Kristallwasser verliert, wurden zur Überprüfung der genauen Zusammensetzung sechs gravimetrische Analysen durchgeführt, in denen Thorium mit Oxalsäure gefällt und zu Thoriumoxid verglüht wurde /74/.

Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 1

Daten zur Kristallwasserbestimmung von $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$

Nr.	Masse der Einwaage von $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$, m/g	Masse von ThO_2 m/g	$x(H_2O)$
1	1,1842	0,5476	5,046
2	1,1248	0,5213	4,975
3	1,1275	0,5224	4,984
4	1,4080	0,6511	5,046
5	1,2304	0,5702	4,979
6	0,8618	0,3996	4,957

Das über P_4O_{10} getrocknete Thoriumnitrat hat also tatsächlich die Zusammensetzung $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ (Mittelwert von $\bar{x} = 4,998 \pm 0,038$).

Zur Herstellung der Lösungen $c(Th(NO_3)_4) \leq 0,12$ mol/l wurde daher bei der Einwaage des getrockneten Thoriumnitrats mit einem Pentahydrat gerechnet.

Die Konzentrationen wurden mit Hilfe der Ergebnisse der Dichtemessungen (vgl. Abschnitt 6.6) und dem bekannten Masseanteil ermittelt (Tabelle 2).

Die Lösungen mit $c(Th(NO_3)_4) \geq 0,52$ mol/l (Tabelle 2, Nr. 13-16) wurden durch Einwaage des unbehandelten feuchten Thoriumnitrats hergestellt. Die genaue Konzentrationsbestimmung erfolgte durch komplexometrische Titration mit EDTA und Xylenolorange als Indikator /75/.

Aus den in Tabelle 2 angegebenen Massenanteilen und Werten der Dichte (Lösungen 1-16) wurde das partielle spezifische Volumen bei $25^\circ C$ nach Gleichung 3.3 zu $\tilde{v} = 0,145 \text{ cm}^3/\text{g}$ bestimmt.

6.2.2 System $Th(NO_3)_4 - HNO_3 - H_2O$

Die Lösungen wurden durch Einwaage von über P_4O_{10} getrocknetem Thoriumnitrat bzw. aus Thoriumnitratstammlösungen, Salpetersäurestammlösungen und deionisiertem Wasser hergestellt. Die Konzentrationen der Salpetersäurestammlösungen wurden durch Titrationen mit Natronlauge und Methylrot als Indikator bestimmt. Die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzungen der Thoriumnitratlösungen erfolgte, wie im Abschnitt 6.2.1 erwähnt, gravimetrisch.

Für die Herstellung der Lösungen wurden folgende Stammlösungen bzw. Substanzen eingesetzt:

Thoriumnitratlösungen mit $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ und $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$:

1. Einwaage von getrocknetem Thoriumnitrat ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),
2. Einwaage von HNO_3 -Stammlösungen der Konzentrationen bzw. der Dichten

$$c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}, \quad \rho = 1,06298 \text{ g/cm}^3 \quad (25^\circ\text{C}),$$

$$c(\text{HNO}_3) = 4 \text{ mol/l}, \quad \rho = 1,12708 \text{ g/cm}^3 \quad (25^\circ\text{C}).$$

Thoriumnitratlösungen mit $c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$:

1. Einwaage einer Thoriumnitratstammlösung der Konzentration $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = (0,505 \pm 0,001) \text{ mol/l}$ und der Dichte $\rho = 1,19964 \text{ g/cm}^3 \quad (25^\circ\text{C})$.
2. Einwaage einer HNO_3 -Stammlösung mit $c(\text{HNO}_3) = 9,98 \text{ mol/l}$ und der Dichte $\rho = 1,29304 \text{ g/cm}^3 \quad (25^\circ\text{C})$.

Nach Einwaage der jeweiligen Massen an festem Thoriumnitrat bzw. der Thoriumnitratstammlösungen und entsprechender Masse an Salpetersäurestammlösung wurde in allen Fällen mit Wasser bis zur Eichmarke eines kalibrierten Meßkolbens ($V = (49,742 \pm 0,009) \text{ ml}$) aufgefüllt.

6.2.3 Lösungen für die Untersuchungen der Stoffstrom-
kopplungen im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$
und für die Bestimmungen der molaren Masse

Die Herstellung dieser Lösungen erfolgte ebenfalls unter Verwendung von geeichten Kolben ($V = (49,773 \pm 0,003)\text{ml}$ und $V = (49,784 \pm 0,004)\text{ml}$).

Dazu wurden folgende Stammlösungen eingesetzt:

1. $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = (0,505 \pm 0,001) \text{ mol/l}$,
2. $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = (0,551 \pm 0,001) \text{ mol/l}$,
3. $c(\text{HNO}_3) = (2,000 \pm 0,001) \text{ mol/l}$,
4. $c(\text{HNO}_3) = (2,014 \pm 0,001) \text{ mol/l}$.

Die Konzentrationen an Thoriumnitrat bzw. Salpetersäure der hergestellten Lösungen wurden mittels der Ergebnisse der Dichtemessungen und unter Verwendung des Massenanteils der entsprechenden Substanzen ermittelt (vgl. Tabellen 3, 4 und 5).

Tabelle 2

Daten der wäßrigen Thoriumnitratlösungen bei 25°C,
w= Massenanteil, ρ = Dichte, c= Konzentration, die
mit einem * gekennzeichneten Werte des Massenanteils
wurden aus den Werten der Konzentrationen ermittelt.

Nr.	$10^2 w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$	$\frac{10^2 c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$
1	0,1932	0,99875	0,402
2	0,3848	0,99992	0,802
3	0,4804	1,00121	1,002
4	1,4410	1,00975	3,031
5	1,2020	1,00761	2,523
6	2,6400	1,02023	5,611
7	2,1590	1,01607	4,570
8	3,5700	1,02883	7,650
9	3,1150	1,02465	6,650
10	4,5700	1,03795	9,880
11	4,0940	1,03356	8,810
12	5,5300	1,04685	12,060
13	22,214*	1,22749	56,80
14	20,641*	1,20938	52,00
15	30,349*	1,35087	85,40
16	29,270*	1,33014	81,10
17	42,461*	1,55003	137,10
18	40,711*	1,52468	129,30

Tabelle 3

Daten der Thoriumnitrat-Salpetersäurelösungen bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 0,1 \text{ mol/l}$,
 $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1,0 \text{ mol/l}$ und bei 25°C ,
 w = Massenanteil, ρ = Dichte und c = Konzentration

Nr.	$10^2 w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$	$10^2 w(\text{HNO}_3)$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$	$\frac{10^2 c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$	$\frac{c(\text{HNO}_3)}{\text{mol/l}}$
1A	2,34571	5,89716	1,07395	10,85672	1,00507
1B	1,99194	5,88689	1,06688	9,15866	0,99671
2A	2,32577	5,90646	1,07371	10,76206	1,00643
2B	2,01251	5,87852	1,06735	9,25735	0,99574
3A	2,30428	5,91169	1,07320	10,65751	1,00684
3B	2,03345	5,87127	1,06766	9,35638	0,99480
4A	2,36688	5,88824	1,07439	10,95918	1,00396
4B	1,97097	5,89930	1,06668	9,06056	0,99863
5A	2,16506	6,34967	1,07313	10,01299	1,08137
5B	2,17484	5,43351	1,06781	10,00836	0,92076
6A	2,42854	5,86304	1,07570	11,25842	1,00088
6B	1,90788	5,92126	1,06584	8,76378	1,00157
7A	2,26876	6,21990	1,07494	10,51024	1,06105
7B	2,06806	5,55704	1,06692	9,50907	0,94091
8A	2,21958	6,11563	1,07287	10,26262	1,04126
8B	2,11982	5,68685	1,06833	9,75994	0,96416
9A	2,32157	6,09915	1,07522	10,75773	1,04073
9B	2,01459	5,67781	1,06660	9,26035	0,96106
10A	2,32320	6,04490	1,07491	10,76217	1,03117
10B	2,01363	5,73420	1,06688	9,25839	0,97086

Tabelle 4

Daten der Thoriumnitrat-Salpetersäurelösungen bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1,0 \text{ mol/l}$ und bei 25°C ,
w = Massenanteil, ρ = Dichte und c = Konzentration

Nr.	$10^2 w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$	$10^2 w(\text{HNO}_3)$	ρ	$10^2 c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$	$c(\text{HNO}_3)$
			g/cm^3	mol/l	mol/l
1A	0,63488	6,07699	1,04176	2,85037	1,00468
1B	0,25801	6,07108	1,03472	1,15054	0,99692
2A	0,65683	6,06833	1,04216	2,95003	1,00363
2B	0,23576	6,08063	1,03434	1,05093	0,99812
3A	0,61302	6,08480	1,04157	2,75172	1,00567
3B	0,28046	6,06167	1,03506	1,25106	0,99570
4A	0,59089	6,09727	1,04112	2,65123	1,00741
4B	0,30279	6,05765	1,03546	1,35119	0,99542
5A	0,72366	6,04752	1,04339	3,25404	1,00137
5B	0,16859	6,10574	1,03324	0,75072	1,00126
6A	0,44673	6,44576	1,04069	2,00358	1,06455
6B	0,44831	5,70707	1,03634	2,00227	0,93861
7A	0,44638	6,54595	1,04074	2,00212	1,08120
7B	0,44854	5,60308	1,03549	2,00164	0,92079
8A	0,55728	6,35489	1,04176	2,50198	1,05067
8B	0,33678	5,79156	1,03445	1,50140	0,95082

Tabelle 5

Daten der Lösungen zur Bestimmung der molaren Masse von Thoriumnitrat in salpetersaurer Lösung ($c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$) bei 25°C , $w = \text{Massenanteil}$, $\rho = \text{Dichte}$

Nr.	$10^2 w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$	$10^2 w(\text{HNO}_3)$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$
1	0,0000	6,1075	1,03003
2	0,4628	6,0750	1,03405
3	2,2796	5,9840	1,05037
4	3,1663	5,9369	1,05852
5	4,0426	5,8957	1,06666
6	4,8992	5,8458	1,07477

6.3 Herstellung der Plutonium(IV)-nitratlösungen

6.3.1 Bereitung der Lösungen

Als Ausgangslösung für die Diffusionsmessungen diene, wie bereits oben erwähnt, eine vom Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung gestellte Plutoniumnitratlösung, die eine Salpetersäurekonzentration von ca. $c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/l}$ besaß.

Prinzipiell kann man das americiumhaltige PuO_2 in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/l}$ unter Fluoridzusatz lösen, wobei überschüssiges Fluorid durch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ unter Komplexbildung gebunden wird. Anschließend erfolgt dann die Einstellung der vierwertigen Oxidationsstufe mittels H_3NOHNO_3 und NaNO_2 /76/.

Um eventuell vorhandene Verunreinigungen der Salze anderer Actinidenelemente zu entfernen, bietet sich der Einsatz eines Anionenaustäuschers an.

Von den Transuranen sind nahezu fast nur Plutonium und Neptunium zur Bildung stabiler Anionennitratokomplexe $(\text{Pu}(\text{NO}_3)_6)^{2-}$ und $(\text{Np}(\text{NO}_3)_6)^{2-}$ in der Lage /77/. Als Austauscherharz wurde DOWEX 1X4, 50-100 mesh (Fa. Serva, p.a.-Qualität) verwendet.

Die Aufkonzentrierung des Eluats erfolgte durch Fällung als Peroxid, welches dann mit konzentrierter Salpetersäure gelöst wurde. Diese Lösung hatte eine Plutoniumnitratkonzentration von $c(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4) = 0,555 \text{ mol/l}$ ($\pm 2\%$) und eine Salpetersäurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 4,56 \text{ mol/l}$ ($\pm 2\%$). Letztere Lösung wurde dann mit Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ soweit verdünnt, bis die Plutoniumnitratlösung eine Salpetersäurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ hatte (Stammlösung).

Aufgrund der Tatsache, daß laut Transportgenehmigung (vgl. Abschnitt 5.2) nur eine begrenzte Menge Plutonium außerhalb der Abteilung Radiochemie gehandhabt werden durfte, und daß die zur Verfügung stehende Plutoniumportion begrenzt war, war es unumgänglich, von der Stammlösung durch Verdünnungsreihen die benötigten Lösungen herzustellen. Hierbei wurde von der Additivität der Volumina ausgegangen. Zur Verdünnung der Stammlösung wurde mit Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ und Eppendorfpipetten (Volumen: 100, 300, 500 μl) gearbeitet.

Die genauen Plutonium- bzw. Säurebestimmungen wurden wie folgt durchgeführt.

6.3.2 Ermittlung der Salpetersäurekonzentration

Die Bestimmung der Salpetersäurekonzentration der Stammlösung erfolgte durch Titration mit Natronlauge bekannter Konzentration unter Verwendung einer Glaselektrode. Um störende Hydrolysereaktionen vom Pu(IV) auszuschalten, wurde es vorher durch metallisches Quecksilber zum Pu(III) reduziert /78/. Eventuell vorhandenes Pu(VI) wurde mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ komplexiert.

6.3.3 Bestimmung des Plutoniumgehaltes

Die Plutoniumnitratkonzentration der Stammlösung wurde potentiometrisch ermittelt, indem der Übergang von Pu(III) zum Pu(IV) mittels Ce(IV) bewirkt wurde. Das Pu(III) war vorher durch Reduktion mit Ti(III) erhalten worden. Die Beseitigung des überschüssigen Ti(III) geschah durch Oxidation mit Luft-sauerstoff und wurde potentiometrisch verfolgt.

6.3.4 Bestimmung der Oxidationsstufe des Plutoniums

Um festzustellen inwieweit Pu(V) und/oder Pu(VI) in der Lösung vorhanden waren, wurde die zu untersuchende Lösung mit einer Fe(II)-Salz-Lösung bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt, wobei der Titer der Fe(II)-Salz-Lösung mit Ce(IV) unter Einsatz einer Glaselektrode potentiometrisch ermittelt worden war. Im Anschluß wurde das in der Lösung befindliche Fe(II) und Pu(III) mit Ce(IV) zum Fe(III) bzw. Pu(IV) oxidiert, wobei eine Diskrepanz zur ursprünglich zugesetzten

Fe(II)-Salz-Lösung die anfängliche Anwesenheit von Pu(VI) bzw. Pu(V) aufgezeigt hätte.

Die Abwesenheit von Pu(III) wurde potentiometrisch wiederum unter Verwendung einer Glaselektrode überprüft. Die Konstanz der EMK dieser Meßkette, nach spurenweiser Zugabe von Ce(IV), zeigt die Abwesenheit von Pu(III) in der zu untersuchenden Lösung an.

Bei den verwendeten Lösungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten konnte im Rahmen der experimentellen Genauigkeit weder Pu(VI), Pu(V) noch Pu(III) festgestellt werden.

6.4 Herstellung der organischen Thoriumnitratlösungen

Für die Bereitung der organischen Thoriumnitrat-TBP-Lösungen war es nicht ohne weiteres möglich, das käufliche $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu verwenden, da bereits geringe Wassermengen, die sich in der organischen Phase lösen, die Interpretation der erhaltenen Meßergebnisse verfälschen können.

Aus diesem Grund wurde zunächst eine möglichst wasserfreie Thoriumnitrat-TBP-Stammlösung durch azeotrope Destillation mit Benzol hergestellt.

6.4.1 Darstellung einer wasserfreien Thoriumnitrat-TBP-Stammlösung

In einem Rundkolben wurde feuchtes Thoriumnitrat vorgelegt und anschließend mit TBP versetzt, wobei bezogen auf die Thoriumnitratstoffmenge TBP zunächst im Unterschuß zugegeben wurde.

Mit einer automatischen Schüttelvorrichtung wurde die Mischung ständig bewegt. Nach ca. 6 Stunden hatte sich das vorgelegte feste Thoriumnitrat vollständig gelöst. Daraufhin wurde weiteres feuchtes Thoriumnitrat im Überschuß eingetragen und die Mischung einen weiteren Tag lang geschüttelt. Die viskose Flüssigkeit wurde anschließend von dem Bodensatz an festem Thoriumnitrat abdekantiert und mit ca. 1/3 des eingesetzten TBP-Volumens mit Benzol versetzt. Hierbei kann die Bildung zweier Phasen beobachtet werden. Die Mischung wurde nun zunächst einer Destillation im „Wasserstrahlpumpenvakuum“ unterworfen, wobei das azeotrope Benzol-Wassergemisch bei ca. 10 mbar und 24-25°C überging.

Daraufhin erfolgte im „Vorpumpenvakuum“ bei einer Badtemperatur von 70°C und einem Druck kleiner als 1 mbar die Destillation des überschüssigen Benzols.

Das Produkt war eine sehr viskose, klare Flüssigkeit mit einer Dichte von $\rho = 1,4072 \text{ g/cm}^3$ (bei 25°C).

Der Thoriumgehalt dieser Stammlösung wurde komplexometrisch (vgl. Abschnitt 6.2.1) ermittelt. Mit Kenntnis der Thoriumstoffmenge konnte nun der Massenanteil des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ in der Stammlösung bestimmt werden, der sich zu $0,8718 \pm 0,0025$ ergab:

Masse der Einwaage g	$\frac{10^4 n(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol}}$	$\frac{10^4 n(\text{TBP})}{\text{mol}}$	$\frac{w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{\text{mol}}$
0,9938	8,58	21,85	0,8743
0,9366	8,04	20,68	0,8693

(w = Massenanteil, n = Stoffmenge).

Es wurde folgendes Verhältnis der Stoffmenge von Thoriumnitrat zu der des TBPs in der Stammlösung erhalten:

$$n(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)/n(\text{TBP}) = 1/2,56.$$

Dieses Verhältnis liegt in der gleichen Größenordnung wie es von Flagg /79/ mit 1/2,3 bei der Sättigung von TBP mit Thoriumnitrat beobachtet wurde.

Zwecks Reinheitsüberprüfung des erhaltenen Thoriumnitrat-TBP-Komplexes wurde ein IR-Spektrum (Gerät: Perkin-Elmer 983) des Komplexes, des verwendeten TBPs und des eingesetzten Benzols aufgenommen.

Dem Spektrum des Komplexes konnte nun entnommen werden, daß einerseits Benzol spektroskopisch nicht nachweisbar war und andererseits der Wassergehalt dem des eingesetzten TBPs entsprach (Massenanteil des Wassers in beiden Fällen kleiner als 1%).

Reines TBP zeigt im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei der Wellenzahl von 1282 cm^{-1} , die der P=O-Gruppe zuzuordnen ist. Nach Literaturangaben /80/ ist bei wasserhaltigem TBP eine Verschiebung der Wellenzahl zu 1267 cm^{-1} zu beobachten.

Das für die Herstellung der Stammlösung eingesetzte TBP wies eine Wellenzahl von 1281 cm^{-1} auf. Daraus folgt, daß der Wassergehalt des eingesetzten TBPs vernachlässigbar klein war.

Die für den Thoriumnitrat-TBP-Komplex beobachteten charakteristischen Wellenzahlen stimmen gut mit den von Mills und Logan /80/ angegebenen überein.

eigene Messung / Literaturangaben /80/:

$\lambda^{-1} / \text{cm}^{-1}$		
1180	1183	(Schwingung der P=O-Gruppe)
1287	1286	(Schwingung der NO_2 -Gruppe)
1039	1041	(Schwingung der P-O-C-Gruppe).

6.4.2 Herstellung der Lösungen und der TBP/Dodecan-Mischung

Als Lösungsmittel wurde eine TBP/Dodecan-Mischung mit einem TBP-Volumenanteil von 30% eingesetzt. Diese Mischung wurde durch Einwaage von TBP und Dodecan bereitet.

Die organischen Thoriumnitratlösungen wurden durch Einwaage der Stammlösung des Komplexes und der TBP/Dodecan-Mischung erstellt. Hierbei erfolgte zum Ausgleich des geringen TBP-Überschusses in der Stammlösung eine Zugabe entsprechender Stoffportionen von Dodecan (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6

Daten der organischen Thoriumnitrat-TBP-Lösungen bei 25°C,
w = Massenanteil, ρ = Dichte, c = Konzentration

Nr.	$10^2 w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$	$\frac{10^2 c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{\text{mol/l}}$
1	0,0000	0,81111	0,000
2	1,2399	0,81522	0,998
3	2,4582	0,81995	1,990
4	4,5400	0,82792	3,712
5	4,9057	0,82945	4,018
6	5,4796	0,83277	4,506
7	7,3499	0,83917	6,090
8	9,7901	0,84891	8,207
9	11,4070	0,85583	9,640

6.5 Viskositätsmessungen

Für die Viskositätsmessungen wurde ein Kapillarviskosimeter nach Ubbelohde verwendet. Bei diesem Meßgerät (Fa. Schott und Gen.) wird die Zeit gemessen, die eine bestimmte Flüssigkeitsmenge benötigt, um eine Kapillare vorgegebener Weite zu durchfließen.

Beim Durchgang durch zwei unterschiedliche Meßebenen verursacht der Meniskus der Flüssigkeit eine Änderung der Lichtintensität, die durch Lichtschranken erfaßt wird. Die gemessene Durchflußzeit ist abhängig von den Maßen des Viskosimeters, aus denen die Gerätekonstante K hervorgeht. Die kinematische Viskosität η_k erhält man nach:

$$(6.1) \quad \eta_k = K \cdot t$$

(K = Gerätekonstante, t = Durchflußzeit).

Die dynamische Viskosität η ergibt sich zu:

$$(6.2) \quad \eta = \eta_k \cdot \rho$$

(ρ = Dichte der Lösung).

6.6 Dichtemessungen

Wie bereits oben erwähnt müssen die Dichten der Lösungen bekannt sein, will man deren Konzentrationen über den Massenanteil ermitteln. Daher wurden die Dichten aller Lösungen bei $(25,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ mit einem digitalen Dichtemeßgerät bestimmt (DMA 02C der Fa. Virus KG).

Hierbei werden die Dichtemessungen unter Luftabschluß mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ durchgeführt (Präparatevolumen: $0,6 \text{ cm}^3$).

Das Gerät basiert auf dem Meßprinzip, die Dichte einer Lösung auf die Eigenfrequenzänderungen eines Biegeschwingers zurückzuführen, dessen Resonanzfrequenz sowohl im leeren als auch im gefüllten Zustand gemessen wird /81/.

Die Eigenfrequenz f des Biegeschwingers läßt sich durch folgende Beziehung ausdrücken:

$$(6.3) \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c^\circ}{m_0 + \rho V}}$$

c° = Federkonstante,

m_0 = Leermasse des Schwingers,

ρ = Dichte des Meßguts und

V = Volumen des Meßguts.

Mit $T = 1/f$ sowie den Apparatekonstanten $A = c^\circ / 4\pi^2 V$ und $B = m_0 / V$ folgt für die Dichte folgender Ausdruck:

$$(6.4) \quad \rho = AT^2 - B$$

Die Konstanten A und B müssen aus Eichmessungen von Stoffen mit bekannter Dichte bestimmt werden. Luft und doppelt destilliertes Wasser dienten bei allen Messungen als Eichsubstanzen.

6.7 Messungen mit der analytischen Ultrazentrifuge

Sämtliche Diffusionsmessungen, Kopplungsuntersuchungen, Stoffaustauschversuche sowie Molmassebestimmungen wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge Modell E der Fa. Beckman Instruments durchgeführt.

Ein elektronisches Kontrollsystem gestattet Versuchsläufe bei konstanten Rotorfrequenzen von 2000 bis ca. $70\,000\text{ min}^{-1}$.

Als optische Systeme standen zunächst eine Schlierenoptik und eine Absorptionsoptik mit photoelektrischem Scanner und nachgeschalteter elektronischer Verstärkung zur Verfügung.

Die vorhandene Interferenzoptik konnte erst nach dem Einbau einer Laseroptik für die Transportuntersuchungen verwendet werden.

Die Versuchstemperatur war in allen Fällen $(25,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$. Alle Transportversuche wurden bei einer Rotorfrequenz von 5200 min^{-1} , die Untersuchungen zur Bestimmung der molaren Masse bei ca. $40\,000\text{ min}^{-1}$ vorgenommen.

In allen Fällen wurde mit einem Zweiloch-Titanrotor gearbeitet.

Die Diffusionsversuche wurden mit 1,2 cm langen Doppelsektorzellen aus Voltatef (Trifluormonochlorpolyethylen) ausgeführt, deren gleichgroße Küvettensektoren je ein Volumen von 0,3 ml haben. Die beiden Küvettensektoren sind durch zwei v-förmig in die Oberfläche des Mittelstegs eingravierte Kapillarkanäle miteinander verbunden. Abbildung 1 soll dies verdeutlichen.

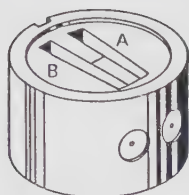


Abb. 1

Doppelsektorüberschichtungs-Zellmittelstück

Bei einer Rotorfrequenz von ca. 1000 min^{-1} wandert das Lösungsmittel bzw. die Vergleichslösung von Sektor A durch eine Kapillare in den Sektor B und überschichtet die Lösung. Ein zweiter Kanal dient zum Druckausgleich.

Bei den Experimenten zur Ermittlung des Stoffaustauschs von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung in eine TBP/Dodecan-Mischung wurde ein nach den Angaben von Rösel, Binder und Plewinsky /82/ von der Fa. Heraeus Christ angefertigtes Zellmittelstück verwendet. Die Einzelheiten der Messung mit diesem Zellmittelstück werden im Abschnitt 7.4 detailliert beschrieben.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der molaren Masse von Thoriumnitratkomplexen wurden Standardzellmittelstücke der Fa. Beckman Instruments verwendet.

Bei Versuchen mit der Schlieren- bzw. Absorptionsoptik wurden Zellfenster aus Kieselglas, bei denen mit der Interferenzoptik Saphirfenster eingesetzt. Die Interferenz- und Schlieren-

aufnahmen wurden auf Photoplatten („Kodak metallographic plates“) aufgenommen. Zur Belichtung der Platten bei den Schlierenaufnahmen diente eine Quecksilberhochdrucklampe (AH 6 der „General Electric Company“), aus deren Spektrum mit einem Wrattenfilter (Nr. 77A) die Hg-Linie der Wellenlänge 546,1 nm isoliert wurde.

Bei den Interferenzaufnahmen wurde die Wellenlänge 514,5 nm des Argon-Ionen-Lasers zur Belichtung der Platten benutzt. Die Aufzeichnung der Scan-Aufnahmen der Absorptionsoptik erfolgte über einen externen Schreiber.

Zur Auswertung der Interferenzaufnahmen diente ein Meßmikroskop mit digitaler Meßspindel, die über ein Interface mit einem Lochstreifenstanzer verbunden ist.

Die Schlierenaufnahmen wurden nach 12-facher Vergrößerung ausgewertet.

6.8 Einbau einer Laseroptik für Interferenzmessungen

Die Rayleigh-Interferenzoptik ist von den drei vorhandenen optischen Systemen der AUZ diejenige Optik, welche die größte Meßgenauigkeit ermöglicht. Außerdem gestattet diese Optik eine hinreichend genaue thermodynamische Datenanalyse von Diffusionsvorgängen in ternären Systemen.

Der Einsatz der Interferenzoptik zur Messung von Diffusionskoeffizienten schnell diffundierender Substanzen, zu denen auch die Salze der Actiniden gehören, ist jedoch mit der serienmäßig vorhandenen Quecksilberhochdrucklampe wegen ihrer geringen Lichtintensität nicht möglich.

Daher wurde der Einbau einer Argon-Ionen-Laserlichtquelle für die Rayleigh-Interferenzoptik der AUZ vorgenommen. Die Konstruktion mußte derart gewählt werden, daß die Benutzung der Schlieren- bzw. Interferenzoptik während und auch nach

dem Einbau unter Verwendung der ursprünglich vorhandenen Lichtquellen möglich sein sollte. Im folgenden Abschnitt wird der für die vorliegende Arbeit entwickelte Aufbau der Laseroptik beschrieben.

6.8.1 Aufbau der Laseroptik (vgl. Abbildung 2)

Der wassergekühlte Argon-Ionen-Laser (Fa. Spectra Physics, Modell 164-06) wurde seitlich vor der AUZ mit Orientierung der Strahlrichtung auf die AUZ aufgestellt. Der Umlenkspiegel Sp_1 (Durchmesser: 40 mm) lenkt den zunächst unaufgeweiteten Laserstrahl durch eine Bohrung in der Außenwand des Gerätes in das Innere der AUZ.

Der Laserstrahl wird innerhalb der AUZ mit Hilfe der Linse L_1 (Brennweite: $f = 16$ mm) und der unteren Kollimatorlinse K.L. (Brennweite: $f = 562$ mm) auf einen Durchmesser von ca. 35 mm aufgeweitet. Dadurch wird auf Kosten eines Intensitätsverlustes eine gleichmäßige Ausleuchtung der Rotorzellen mit parallelem Licht erreicht. Bei der Auswahl des Spiegels Sp_2 , der den bereits zum Teil aufgeweiteten Laserstrahl senkrecht nach oben zur unteren Kollimatorlinse K.L. umlenkt, ist zu berücksichtigen, daß zwecks Vermeidung von Reflexionen durch den Spiegelhalter ein hinreichend großer Spiegel gewählt wird. Ein Rundspiegel (Durchmesser 63 mm) erfüllte diese Anforderungen.

Die restliche optische Anordnung wurde nicht verändert. Das von unten auf die Meßzelle fallende parallele Licht führt zur Interferenz am Doppelspalt. Aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen zwischen Vergleichs- und Meßsektor längs des Radius treten Verschiebungen in den Interferenzlinien auf.

Abgebildet wird der Vorgang in der Meßzelle in die Kameraebene Ke mittels der folgenden Optik bestehend aus Kondensorlinse

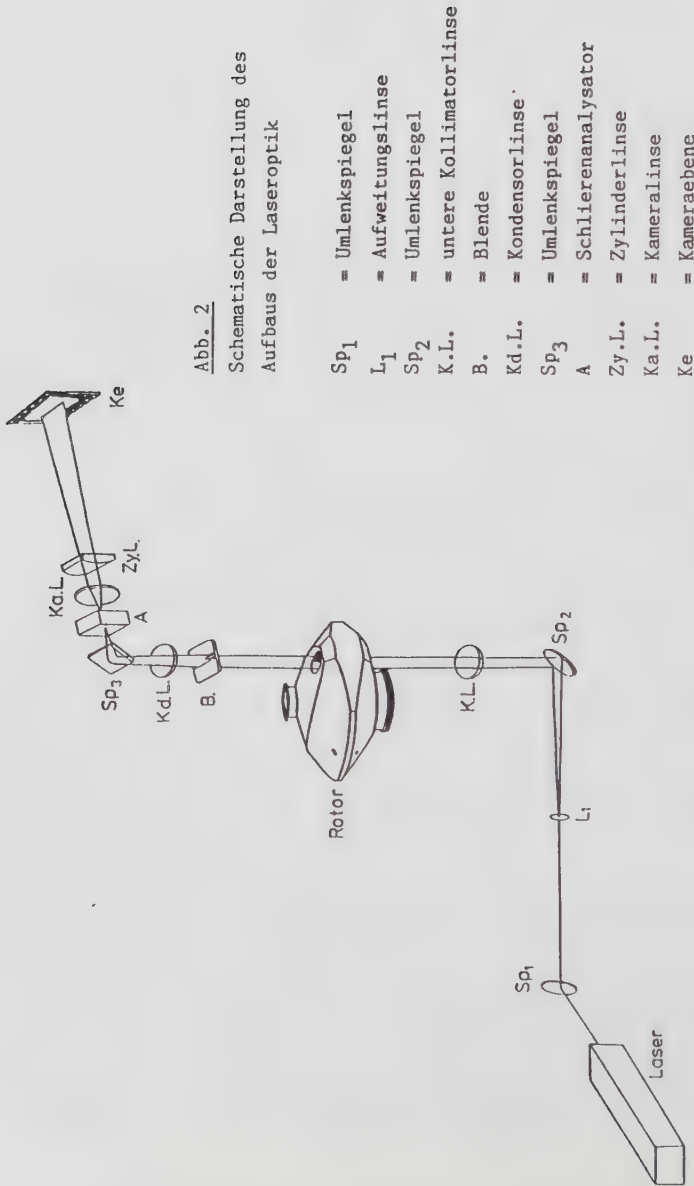


Abb. 2
Schematische Darstellung des
Aufbaus der Laseroptik

Kd.L., Kameralinse Ka.L. und Zylinderlinse Zy.L.. Die Zylinderlinse dient hierbei dazu, das Bild in der Senkrechten auseinanderzuziehen.

Der mechanische Aufbau besteht aus zwei optischen Bänken (Dreikantschienen), die den Laser und die optischen Elemente tragen (optische Bänke und Elemente der Fa. Spindler und Hoyer, Göttingen). Die äußere optische Bank, die den Laser und den Spiegel Sp_1 trägt, ruht auf einem in seiner Höhe verstellbaren Tisch. Der Laser steht auf zwei Kunststoffblöcken, die wiederum über Verschiebetische mit der Dreikantschiene verbunden sind. Der Spiegel Sp_1 ist mit einer Säule auf einem Drehmeßtisch befestigt. Unterhalb der Rotorkammer ist die innere optische Bank auf einem in Längsrichtung, d.h. vor- und rückwärts verstellbaren Metallschlitten befestigt, der auf dem Boden der Rotorkammer montiert ist. Mit einer Handkurbel, die mit einer Meßeinrichtung versehen ist, kann die optische Bank - gerade oberhalb der Antriebskette für den Kammertransport - reproduzierbar in jede Position bewegt werden. Die Linse L_1 bzw. der Umlenkspiegel Sp_2 befinden sich in Feinstellelementen, welche in Richtung bzw. quer zur optischen Bank verstellbar sind. Zum Schutz der optischen Elemente auf der inneren optischen Bank wurde zusätzlich ein Kontaktschalter eingebaut, der die Rotorkammer beim Öffnen in einer Position anhält, die gerade das Ein- und Ausbauen des Rotors ermöglicht.

6.8.2 Justierung der Optik

Für die Justierung der herkömmlichen Schlieren- und Interferenzoptik der AUZ gibt es verschiedene Vorschriften /83/.

Eine hinreichend genaue Einstellung der Laseroptik kann

mit Hilfe der in der AUZ vorhandenen Quecksilberhochdrucklampe durchgeführt werden, sofern die vorhandenen Optiken justiert sind.

Hierzu wird das Licht der Quecksilberhochdrucklampe durch Öffnen der AUZ und Entfernung des Spiegels Sp_3 an die Labordecke projiziert und die Stelle dort markiert. Um Änderungen der optischen Weglänge bzw. der optischen Konstanten der verwendeten Linsen infolge von Dispersion des Lichtes zu vermeiden, wird von den zur Verfügung stehenden Wellenlängen des Argon-Ionen-Lasers diejenige mit $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ verwendet. Diese kommt der Wellenlänge der Quecksilberhochdrucklampe ($\lambda = 546,1 \text{ nm}$) am nächsten. Daher wurde die Strahlung dieser Wellenlänge für die Justierung und für alle späteren Messungen mit der Laseroptik verwendet.

Zunächst sind die AUZ und dann der Laser auf der äußeren optischen Bank mit Hilfe einer Wasserwaage auszurichten. Der Umlenkspiegel Sp_1 ist so zu justieren, daß der Laserstrahl dessen Mitte trifft und Sp_1 senkrecht zum einfallenden Strahl steht. Hierzu ist der Spiegel Sp_1 derart einzustellen, daß der reflektierte Strahl mit dem einfallenden zusammenfällt. Nach einer Drehung um 45° wird der Spiegel auf der optischen Bank verschoben, bis er durch die Öffnung in der Außenwand der AUZ fällt und zunächst etwa parallel zur inneren optischen Bank verläuft, die dann ebenfalls mit einer Wasserwaage exakt auszurichten ist. Auch der Umlenkspiegel Sp_2 wird mit dem unaufgeweiteten Laserstrahl justiert. Dies geschieht mit Hilfe der oben erwähnten Labordeckenmarkierung und unter Reflexminimierung, wobei der Strahl 1. durch die Linsenmitten der Kammerlinsen K.L. und Kd.L., sowie 2. parallel zur Rotorachse laufen sollte. Nachdem die optische Achse der Linse L_1 festgelegt worden ist, was mit Hilfe von mit zentrischer Bohrung versehenen Kappen durch Reflexminimierung geschieht, muß die örtliche Lage der Linse festgelegt werden.

Bei einer Aufweitungsoptik steht das zweite bikonvexe Linsensystem im Brennpunkt des ersten, d.h. parallel eintretende Strahlen verlassen die Optik wieder parallel. Eine hinreichend genaue Einstellung erreicht man dadurch /83/, daß hinter die untere Kollimatorlinse ein Spiegel gehalten wird, der quer mit einem schwarzen Balken versehen ist. Die zwei dadurch in Richtung auf L_1 produzierten Lichtstrahlen konvergieren zu einem Lichtpunkt zwischen Sp_1 und L_1 bei richtiger Position von L_1 .

6.8.3 Überprüfung der Optik

Um abzuschätzen, inwieweit mit der oben beschriebenen Verfahrensweise eine hinreichende Meßgenauigkeit erzielt werden kann, wurde mit bekannten Daten des binären Systems $KCl - H_2O$ /84/ die Meßzellenlänge a überprüft. Die hierzu benötigten KCl -Lösungen wurden durch Einwaage von KCl (Suprapur, Merck) und zweifach destilliertem Wasser hergestellt. Die Meßergebnisse sind der Tabelle 7 zu entnehmen. Die in dieser Tabelle aufgeführte Meßzellenlänge a läßt sich mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnen:

$$(6.5) \quad a = \frac{\lambda \cdot J}{\Delta n}$$

Δn = Brechungsindexunterschied,

J = Gesamtstreifenzahl und

λ = Wellenlänge des eingesetzten Lichts.

Zusätzlich wurde der Diffusionskoeffizient von KCl in Wasser bei einer mittleren Konzentration von $\bar{c}(KCl) = 1,0001 \text{ mol/l}$ und einem Konzentrationsunterschied $\Delta c = 0,2001 \text{ mol/l}$ mit

der in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen Auswertungsmethode ermittelt.

Das Ergebnis ist: $D = 1,844 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die gute Übereinstimmung des gemessenen Wertes mit Literaturangaben ($D = 1,892 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ /84/) zeigt, daß die Justierung der Optik mit der im Abschnitt 6.8.2 beschriebenen Verfahrensweise hinreichend genau ist.

Tabelle 7

Daten zur Überprüfung der Justierung der Laseroptik,
c = Konzentration, J = Gesamtstreifenzahl, n = Brechungsindex,
a = Meßzellenlänge (Angaben der Fa. Beckman Instruments:
a = 1,200 cm), Laserwellenlänge: $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

$\bar{c}(\text{KCl})$ mol/l	$\Delta c(\text{KCl})$ mol/l	J	$10^3 (\Delta n / \Delta c)^*$ l/mol	$\frac{a}{\text{cm}}$
0,3324	0,1007	23,171	9,802	1,208
0,3323	0,1506	34,188	9,805	1,191
0,3323	0,1700	38,507	9,802	1,189
0,3320	0,1997	44,972	9,805	1,182

*Literaturstelle: /84/.

7. Auswertung der Transportversuche

7.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in binären Systemen

7.1.1 Schlierenoptik

Gleichung 2.25 stellt bekanntlich die Grundlage für die Auswertung der Diffusionsmessungen dar. Die Schlierenoptik liefert als Meßgröße den Brechungsindexgradienten als Funktion des Ortes x . Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Brechungsindex an, so gilt nach Umformung von Gleichung 2.25 für den Diffusionskoeffizienten D :

$$(7.1) \quad D = \frac{(\Delta n)^2}{4\pi t \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{\max}^2}.$$

Unter Berücksichtigung von

$$(7.2) \quad \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{\max} = \frac{\partial n}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\max}$$

folgt für den Diffusionskoeffizienten /85/:

$$(7.3) \quad D = \frac{1}{4\pi t} \frac{1}{(m_x E)^2} \left(\frac{A_t}{H_{\max}} \right)^2,$$

t = wahre Meßzeit,

$m_x E$ = Vergrößerungsfaktor,

A_t = Fläche unter der Gradientenkurve zur Zeit t ,

$H_{\max}$ = maximale Höhe der Gradientenkurve und

$\partial n / \partial c$ = Brechungsindexinkrement.

Die wahre Meßzeit t ist mit der experimentellen Zeit t' durch eine Zeitkorrektur Δt verbunden, die durch graphische Auftragung von $(A_t/H_{\max})^2$ gegen t' erhalten werden kann:

$$(7.4) \quad \left(\frac{A_t}{H_{\max}}\right)^2 = D \cdot 4 \cdot \pi t' (m_x E)^2 + D \cdot 4 \cdot \pi \Delta t (m_x E)^2.$$

Die Fläche unter der Gradientenkurve wurde in allen Fällen mit einem Planimeter bestimmt.

Bei allen Experimenten wurde im Rahmen der experimentellen Genauigkeit bei den hier verwendeten Rotorfrequenzen ein linearer Zusammenhang zwischen $(A_t/H_{\max})^2$ und t' erhalten.

Dieses Ergebnis zeigt, daß bei dieser Art der Ermittlung von Diffusionskoeffizienten mit der AUZ, Sedimentationsvorgänge nicht berücksichtigt zu werden brauchen /86/.

Auch bei Messungen mit der Interferenz- bzw. Absorptionsoptik (vgl. Abschnitt 7.1.2 bzw. Abschnitt 7.1.3) wurden die gleichen Beobachtungen gemacht.

7.1.2 Interferenzoptik

Die Rayleigh-Interferenzoptik registriert den Brechungsindexunterschied zwischen Meß- und Vergleichslösung als Funktion des Ortes x in Form von Interferenzstreifen. Hierbei bezeichnet man mit j die Nummer eines Streifens, wobei man von derjenigen Seite zu zählen beginnt, wo sich die weniger konzentrierte Lösung befindet. Mit J wird die Gesamtstreifenzahl bezeichnet. Nimmt man wiederum an, daß der Brechungsindex der Lösung eine lineare Funktion der Konzentration des gelösten Stoffes ist, kann die Gleichung 2.23 unter Verwendung der sogenannten „reduced fringe number“ Funktion $f(j)$ /26/ fol-

gendermaßen umgeformt werden:

$$(7.5) \quad f(j) = \frac{2j-j}{j} = \frac{2c_2 - 2\bar{c}_2}{\Delta c_2}.$$

Mit

$$(7.6) \quad z = x/2 \sqrt{Dt}$$

erhält man unter Verwendung von Gleichung 2.23:

$$(7.7) \quad f(j) = \operatorname{erf}(z_j),$$

d.h., für den Streifen der Nummer j ist der entsprechende x -Wert:

$$(7.8) \quad x_j = z_j \cdot 2 \sqrt{Dt}.$$

Entsprechend der Symmetrieeigenschaft der Funktion $f(j)$ werden bei der Auswertung die x -Positionen jeweils zueinander symmetrischer Streifen x_j und x_{j-j} gemessen. Berücksichtigt man n symmetrische Streifenpaare, so ergibt sich folgender Ausdruck /26/:

$$(7.9) \quad \left[\frac{1}{n} \sum_j^n \left(\frac{x_{j-j} - x_j}{z_{j-j} - z_j} \right) \right]^2 = 4 \cdot M^2 \cdot D \cdot t.$$

In dieser Gleichung ist M der Vergrößerungsfaktor und t die wahre Meßzeit.

Bei der Auswertung wurden nur symmetrische Streifenpaare verwendet für die $2z_j < 2.0$ und $x_{j-j} > 2,0$ mm war /87/. Hierbei werden einerseits Streifen am Rande der Grenzschicht eliminiert, wo kleine optische Störungen Fehler verursachen können, andererseits werden Streifenpaare nicht berücksichtigt, die zu eng benachbart sind.

Aus folgender Gleichung erhält man die Zeitkorrektur Δt und den Diffusionskoeffizienten D :

$$(7.10) \quad D4M^2 + \frac{D\Delta t}{t'} 4M^2 = \frac{1}{t'} \left[\frac{1}{n} \sum_j^n \frac{x_{j-j} - x_j}{z_{j-j} - z_j} \right]^2$$

7.1.3 Absorptionsoptik

Die Absorptionsoptik liefert im allgemeinen als Meßgröße die Extinktion E als Funktion des Ortes x . Unter der Voraussetzung, daß das Lambert-Beersche Gesetz gilt, ist $c \sim E$.

Aus Gleichung 2.25 folgt:

$$(7.11) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{E_{\max}}{2\sqrt{\pi D t'}}$$

Hier ist $E_{\max}$ die Extinktion bei der Anfangskonzentration c_A^0 (bei Verwendung dieser Optik war c_B^0 in allen Fällen gleich Null). Trägt man die Größe y , die durch folgende Beziehung definiert ist,

$$(7.12) \quad y = \left[\frac{E_{\max}}{\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{x=0}} \right]^2,$$

als Funktion der experimentellen Zeit t' auf, so erhält man ebenfalls eine Gerade aus deren Steigung man den Diffusionskoeffizienten und aus deren Achsenabschnitt die Zeitkorrektur Δt ermittelt werden kann:

$$(7.13) \quad y = 4\pi D t' + \Delta t 4\pi D.$$

Gegenüber den refraktometrischen Verfahren hat die Absorptionsoptik den Vorteil, daß sie auch für kleine Konzentrationen ($c \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l) eingesetzt werden kann.

7.2 Ermittlung der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten in ternären Systemen

Die Bestimmung von Hauptdiffusionskoeffizienten ist, wie im Abschnitt 7.3 noch ausgeführt werden wird, mit einem für die Praxis zu großen Arbeitsaufwand verbunden. Daher ist man bei Untersuchungen von Diffusionsvorgängen in ternären Systemen oder aber auch in Systemen mit mehr als drei Komponenten, häufig nur an den scheinbaren Diffusionskoeffizienten bzw. den näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten interessiert. Hierfür können alle drei optischen Systeme der AUZ verwendet werden. Vereinfachend finden die Auswertungsgleichungen für binäre Systeme (Abschnitt 7.1) Anwendung. Der Diffusionskoeffizient D ist dann in den Gleichungen 7.4, 7.10 und 7.13 durch den näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten zu ersetzen.

Die Versuche werden nach dem in Abbildung 3 dargestellten Schema durchgeführt. Ist man z.B. an dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten des Stoffes AX interessiert, so sind folgende Voraussetzungen für die Versuchsdurchführung notwendig:

1. Zur Zeit $t = 0$ muß die Konzentration des Stoffes BX im Sektor A (ternäre Lösung) gleich der im Sektor B (binäre

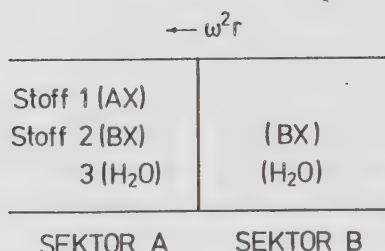


Abb. 3

Schematische Darstellung der Füllung der Meßzellen bei Versuchen zur Bestimmung von näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten

Vergleichslösung) sein. Somit gilt zur Zeit $t = 0$: $\text{grad } c(\text{BX}) = 0$ (vgl. Gleichungen 2.19-2.22).

2. Es sollte möglichst gelten: $D_{21} \ll D_{11}$ und $D_{12} \ll D_{11}$!

Hat die Substanz AX eine von der Substanz BX verschiedene Absorptionsbande, kann das Konzentrationsprofil des Stoffes AX mit Hilfe der Absorptionsoptik aufgenommen werden.

Für kleine Zeiten, bzw. auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert, kann auf diese Weise direkt der angenäherte Hauptdiffusionskoeffizient des Stoffes AX ermittelt werden.

Besitzt der Stoff AX, wie im hier untersuchten System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{AX} = \text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\text{BX} = \text{HNO}_3$), keine von der Substanz BX verschiedene Absorptionsbande, so bleiben noch die refraktometrischen Verfahren wie die Schlieren- und Interferenzoptik zur Untersuchung übrig. Diese Verfahren erfassen jedoch zunächst pauschal die Konzentrationsänderung sowohl von

AX als auch von BX:

$$(7.14) \quad \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial n}{\partial c_2} \frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} = R_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + R_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} .$$

Ist jedoch in dem zu untersuchenden System das Brechungsindexinkrement R_1 des Stoffes AX viel größer als das von BX, d.h. $R_1 \gg R_2$, wird in erster Näherung ebenso wie bei der Absorptionsoptik direkt die Konzentrationsänderung von AX beobachtet und der ermittelte Diffusionskoeffizient ist der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient, falls die Kreuzdiffusionskoeffizienten nicht zu große Werte annehmen.

7.3 Ermittlung der Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten in ternären Systemen

Von den zur Verfügung stehenden Optiken der AUZ bot sich die Rayleigh-Interferenzoptik als genaueste Optik zur Bestimmung der Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten an.

Berücksichtigt man, daß die Anzahl der Streifen einer Rayleigh-Interferenzaufnahme proportional zum Brechungsindexunterschied und dieser wiederum proportional zur Konzentrationsdifferenz ist, kann man Gleichung 2.26 unter Berücksichtigung von Gleichung 7.5 zu

$$(7.15) \quad f(j) = \Gamma_+ \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_+} y_j) + \Gamma_- \operatorname{erf}(\sqrt{\sigma_-} y_j) \quad \text{umformen,}$$

wobei

$$(7.16) \quad y_j = (x_j - x_{j-j}) / 2\sqrt{f}$$

ist /19/. Hier ist x_j der x-Wert des Streifens j zur Zeit t und x_{J-j} der x-Wert des zum Streifen j symmetrischen Streifens. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 2.30 und der Beziehung $\Gamma_+ + \Gamma_- = 1$ ist /42/:

$$(7.17) \quad \Gamma_+ = A + B \alpha_1$$

Die Größe α_1 ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$(7.18) \quad \alpha_1 = R_1 \Delta c(1) / J$$

Gleichung 2.29 lautet dann:

$$(7.19) \quad J = R_1 \Delta c(1) + R_2 \Delta c(2)$$

Die vier Variablen A, B, σ_+ bzw. σ_- sind mit den D_{ij} und R_i durch folgenden Zusammenhang verknüpft /42/:

$$(7.20) \quad A = (\sigma_+ \hat{D} - D_{22} - \frac{R_1}{R_2} D_{12}) / [\hat{D}(\sigma_+ - \sigma_-)]$$

$$(7.21) \quad B = (D_{22} + \frac{R_1}{R_2} D_{12} - D_{11} - \frac{R_2}{R_1} D_{21}) / [\hat{D}(\sigma_+ - \sigma_-)]$$

σ_+ und σ_- sind durch die Gleichungen 2.27 und 2.28 gegeben, wobei in dieser Arbeit die Abkürzung

$$(7.22) \quad \hat{D} = D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21}$$

verwendet wird. Die Diffusionskoeffizienten sind mit den oben genannten Größen nach Miller /42/ wie folgt verknüpft:

$$(7.23) \quad D_{11} = \frac{[(A+B)(1-A)\sigma_- - A(1-A-B)\sigma_+]}{B\sigma_+\sigma_-},$$

$$(7.24) \quad D_{12} = -\frac{R_2}{R_1} \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+\sigma_-} \frac{A(1-A)}{B},$$

$$(7.25) \quad D_{21} = \frac{R_1}{R_2} \frac{\sigma_+ - \sigma_-}{\sigma_+\sigma_-} \frac{(A+B)(1-A-B)}{B},$$

$$(7.26) \quad D_{22} = \frac{[(A+B)(1-A)\sigma_+ - A(1-A-B)\sigma_-]}{B\sigma_+\sigma_-}.$$

Durch mehrere Experimente mit verschiedenen α_1 -Werten erhält man A und B. Die Größen R_1 und R_2 sind durch eine lineare Ausgleichsrechnung unter Anwendung der umgeformten Gleichung 7.19 zu erhalten.

7.3.1 Methode I

Grundlage dieser Methode ist eine Reihenentwicklung der Gleichung 7.15 mit z_j als Variable. z_j ist die bei Creeth /26/ definierte Größe für die gilt:

$$f(j) = \text{erf}(z_j) \quad \text{bzw.} \quad (7.27) \quad z_j = \text{erfinv}(f_j)$$

Wie Miller /42/ gezeigt hat, ist eine Reihenentwicklung bis zum 3. Term für die Auswertung hinreichend. Das Ergebnis ist:

$$(7.28) \quad z_j/y_j = a_0 + a_1 y_j^2 + a_2 y_j^4,$$

$$(7.29) \quad a_0 = f_1,$$

$$(7.30) \quad a_1 = (f_1^3 - f_3)/3,$$

$$(7.31) \quad a_2 = \frac{f_5 - f_1^5}{10} - \frac{f_1^5 - f_1^2 f_3}{3},$$

$$(7.32) \quad f_k = \Gamma_+(\sqrt{\sigma_+})^k + \Gamma_-(\sqrt{\sigma_-})^k \quad k=1,3.$$

Für die Auswertung sind nach Miller nur die Koeffizienten a_0 und a_1 notwendig, wobei die Koeffizienten f_1 und f_3 durch folgende Beziehungen miteinander verknüpft sind:

$$(7.33) \quad f_1 = \tilde{A} + \tilde{B} \alpha_1 \quad (7.33a) \quad f_3 = \tilde{C} + \tilde{D} \alpha_1.$$

Durch mehrere Versuche mit unterschiedlichen α_1 -Werten erhält man mit linearen Ausgleichsrechnungen schließlich $\tilde{A}$, $\tilde{B}$, $\tilde{C}$ und $\tilde{D}$.

Weiterhin ist nach Miller /42/:

$$(7.34) \quad (\sqrt{\sigma_-})^3 - \frac{\tilde{D}}{\tilde{B}} \sqrt{\sigma_-} + \left(\frac{\tilde{A} \tilde{D}}{\tilde{B}} - \tilde{C} \right) = 0 \quad \text{und}$$

$$(7.35) \quad \sqrt{\sigma_+} = -\frac{\sqrt{\sigma_-} + (4\tilde{D}/\tilde{B} - 3\sigma_-)^{1/2}}{2} ,$$

$$(7.36) \quad B = \frac{\tilde{B}}{\sqrt{\sigma_+} - \sqrt{\sigma_-}} , \quad (7.36a) \quad A = \frac{\tilde{A} - \sqrt{\sigma_-}}{\sqrt{\sigma_+} - \sqrt{\sigma_-}} .$$

Mit A, B, $\sqrt{\sigma_+}$ und $\sqrt{\sigma_-}$ lassen sich dann die Diffusionskoeffizienten durch Verwendung der Gleichungen 7.23-7.26 errechnen.

7.3.2 Methode II

Die Größen $\sqrt{\sigma_+}$ und $\sqrt{\sigma_-}$ aus Gleichung 7.15 sowie A und B aus Gleichung 7.17 werden durch die Variablen v_i wie folgt ersetzt:

$$v_1 = A ,$$

$$v_2 = B ,$$

$$v_3 = \sqrt{\sigma_+} ,$$

$$v_4 = \sqrt{\sigma_-} .$$

Mit den experimentellen $f(j)_{\text{exp}}$ bzw. $y_{j \text{ exp}}$ -Werten eines von

insgesamt k Experimenten wird die folgende Funktion F_j auf den kleinstmöglichen x -Wert ($XMIN$) optimiert (durch vorgegebene Schätzwerte der Variablen v_i):

$$(7.37) \quad F_j = (f(j)_{\text{exp}} - [(v_1 + v_2 \alpha_1) \operatorname{erf}(v_3 y_{j \text{exp}}) + (1 - v_1 - v_2 \alpha_1) \operatorname{erf}(v_4 y_{j \text{exp}})])^2,$$

$$(7.38) \quad x = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^n \sum_{j=1}^J F_{j,l}}{nJ-1}}.$$

Dabei ist n die Anzahl der Einzelmessungen (Aufnahmen) eines Experiments. Die aus k Experimenten erhaltenen v_i werden dann gemäß:

$$(7.39) \quad \bar{v}_i = \frac{\sum_{m=1}^k v_{i,m} (XMIN)_m^{-1}}{\sum_{m=1}^k (XMIN)_m^{-1}} \quad (i=1,4)$$

gemittelt, wobei die $(XMIN)^{-1}$ die Gewichte dieser Mittelung sind. Für diese Rechnungen wurde ein FORTRAN-Programm entwickelt, das im nächsten Abschnitt kurz erläutert werden soll.

7.3.2.1 Programmbeschreibung

Das Kernstück des FORTRAN-Programms ist die Routine MINUIT /88/, ein vom Computer-Zentrum von Cern entwickeltes Programm, das von der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der Freien Universität Berlin im Rahmen einer Programmbibliothek zur Verfügung gestellt wird. Die wesentlichen Unterprogramme sind:

1. SEEK /89/,
2. SIMPLEX /90/ und
3. MIGRAD /91, 92/.

SEEK ist ein Unterprogramm, das das Monte-Carlo-Verfahren verwendet. Es wird dann bei der Minimierung eingesetzt, wenn keine Startwerte vorhanden sind oder aber mehrere Minima erwartet werden. Die Funktion muß hierbei nicht konvergieren. Alle Werte der Variablen v_i werden zufällig gewählt, hinsichtlich gleichmäßiger Verteilungen um die besten davor bestimmten Werte.

SIMPLEX ist ein Unterprogramm, welches besonders dann Verwendung findet, wenn der Startwert weit vom Minimum entfernt ist. Die Information bezüglich der Funktion $F(v_1, v_2, \dots, v_i)$ besteht aus $i+1$ Punkten, die ein Simplex bilden (Simplex: die einfachste n -dimensionale geometrische Figur mit $i+1$ Ecken). Eine bestimmte Ecke des Polyeders, die durch Iteration ermittelt wird, stellt das gesuchte globale Minimum dar.

MIGRAD basiert auf der Variablenmeßmethode von Davidson, Fletcher und Powell /92/ und liefert sehr schnell Ergebnisse, die dicht beim Minimum liegen. Das Verfahren versagt gewöhnlich, wenn die Kovarianzmatrix nicht positiv definiert ist. Hierbei wird die 1. Ableitung der zu untersuchenden Funktion

verwendet, die der Benutzer liefern muß oder welche nach:

$$(7.40) \quad \frac{dF}{dx} = \frac{f(x_0+d) - f(x_0-d)}{2d} ,$$

$f(x_0 \pm d)$ = Funktionswert an der Stelle $x_0 \pm d$ und
 d = Schrittweite,

abgeschätzt wird.

Im Gegensatz zu SIMPLEX hat MIGRAD den Vorteil, daß hierbei eine vollständige Kovarianzmatrix erstellt wird, wohingegen SIMPLEX nur Schätzwerte der Diagonalelemente liefert.

7.4 Einsatz der Interferenzoptik zur Untersuchung des Stoffaustauschs in zweiphasigen Systemen

Wie bereits im Abschnitt 7.2 erläutert, kann im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ die Absorptionsoptik nicht eingesetzt werden. Daher wurde für die Stoffaustauschversuche die Interferenzoptik ausgewählt, die gegenüber der Schlierenoptik eine wesentlich größere Meßgenauigkeit aufweist.

Für die Extraktionsversuche wurde das bereits im Abschnitt 6.7 erwähnte und in Abbildung 4 dargestellte Spezialzellmstück /82/ verwendet.

Zusätzlich zu den Sektoren A und B existiert ein Vorratsbehälter C, der über Kapillarkanäle mit dem Sektor B verbunden ist.

Eine Füllung zur Durchführung von Stoffaustauschversuchen kann derart erfolgen, daß Sektor A und B mit gleichen Volumina der anorganischen Phase gefüllt werden. Dabei muß natürlich die

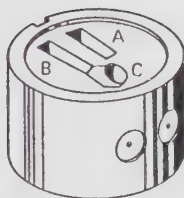


Abb. 4

Spezialzellmittelstück für Stoffaustauschversuche

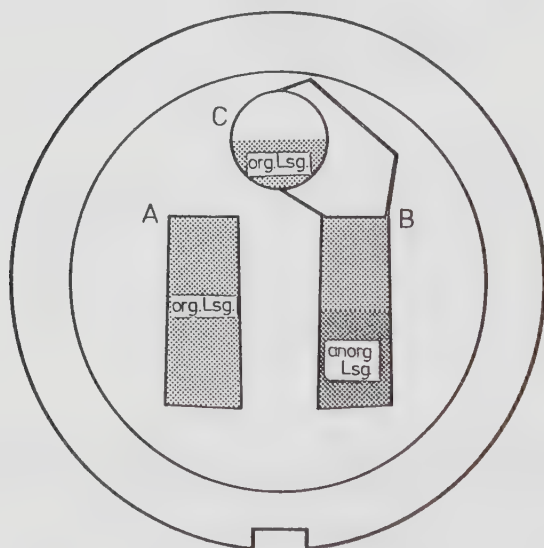
flüssige Phase des Sektors B zusätzlich den Stoff enthalten, dessen Extraktionskinetik untersucht werden soll. Darüberhinaus befindet sich im Vorratsgefäß C und im Sektor A das Extraktionsmittel.

Unter dem Einfluß des Zentrifugalfeldes wird die im Sektor B befindliche Lösung mit der organischen Phase aus dem Vorratsgefäß C überschichtet.

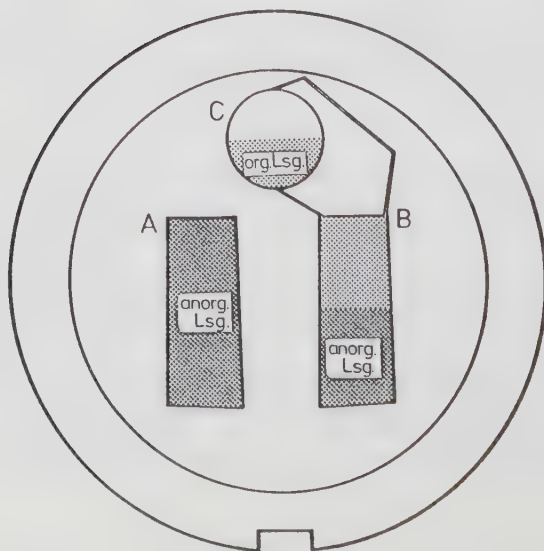
Im Verlauf der vorliegenden Arbeit erwies es sich jedoch als außerordentlich schwierig die Menisken in den Sektoren A und B am gleichen Ort zu lokalisieren. Aus diesem Grund wurden zwei Versuche mit jeweils der gleichen Thoriumnitratankonzentration durchgeführt (vgl. schematische Darstellung in Abb. 5). Diese Konzentration wurde auch beim Versuch 2 als Vergleichslösung im Sektor A verwendet. Die Bezugslösung beim Versuch 1 bestand aus der eingesetzten TBP/Dodecan-Mischung (vgl. Abschnitt 6.4.2).

Abb. 5

Füllung der Spezialzelle zur Untersuchung der Stoffaustausch-
kinetik mit der Rayleigh-Interferenzoptik



Versuch 1



Versuch 2

Im ersten Versuch wird allein die Konzentrationsänderung in der organischen Phase verfolgt, während im 2. Versuch die der anorganischen Phase beobachtet wird.

Die Messungen müssen selbstverständlich bei gleichen Versuchszeiten vorgenommen werden.

Die gleiche Füllhöhe in beiden Versuchen ist deswegen von Bedeutung, da die Ultrazentrifugenmeßzellen-Mittelstücke nicht rechteckförmig, sondern sektorförmig geschnitten sind. die Querschnittsfläche verringert sich daher vom Boden zum Meniskus hin bei unterschiedlicher Füllhöhe. Dies ist für die Auswertung von Versuchen hinsichtlich Stoffmengenbilanzen und reaktionskinetischer Aussagen entscheidend.

Zur Auswertung der Interferenzaufnahmen werden die Gesamtstreifenanzahlen der organischen- und anorganischen Phase unter Verwendung eines Meßmikroskops bestimmt. Mit diesem werden auch die x-Positionen der jeweils halben Streifen vom Meniskus bis zur Phasengrenze bzw. von der Phasengrenze zum Boden bestimmt. Die x-Werte der Menisken, der Phasengrenze und des Bodens werden ebenfalls registriert. Durch Kenntnis der Brechungsindexinkremente R_I (Index I: anorg. Phase) und R_{II} (Index II: org. Phase), die aus Überschichtungsversuchen vorher zu bestimmen sind, erhält man über

$$(7.41) \quad \frac{J}{R} = \Delta c ,$$

J= Gesamtstreifenanzahl und
 Δc = Konzentrationsdifferenz,

die Konzentrationsdifferenz Δc in der jeweiligen Phase zur Zeit t. Für jeden ausgemessenen x-Wert der anorganischen- bzw. organischen Phase kann die Konzentration mit Hilfe der folgenden Beziehungen errechnet werden:

$$(7.42) \quad c_I(x_j) = c^0 - j \cdot R_I^1, \quad (\text{anorganische Phase}),$$

$$(7.43) \quad c_{II}(x_j) = j \cdot R_{II}^1 \quad (\text{organische Phase}),$$

j = Nummer eines Streifens, c^0 = Anfangskonzentration.

Da für geringe Konzentrationsunterschiede die Gesamtstreifenanzahl zu klein und damit der Fehler zu groß ist, bietet sich für die erhaltenen experimentellen $c(x)$ -, x -Werte eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an, wobei sich ein Polynom 3. Grades als ausreichend erweist.

Für jede Aufnahme zur Zeit t erhält man somit Konzentrationsprofile der organischen- und anorganischen Phase.

Für die Auswertung der Versuche wurden FORTRAN-Programme erstellt, die im wesentlichen folgende Punkte beinhalten:

1. Berechnung der experimentellen Konzentration als Funktion des Ortes x in der Zelle für jede Zeit t .
2. Ausgleichsrechnung der $c(x)$ -, x -Werte nach einem Polynom 3. Grades.
3. Berechnung des Querschnitts der Phasengrenze.
4. Berechnung des Gesamtvolumens der anorganischen- bzw. organischen Phase.
5. Berechnung der Konzentration an der Phasengrenze. Gemäß Gleichung 2.50 ist damit die Berechnung des

scheinbaren Verteilungskoeffizienten möglich.

6. Theoretische Rückrechnung der Konzentrationsprofile mit den Gleichungen 2.51 und 2.52 unter Berücksichtigung des scheinbaren Verteilungskoeffizienten und der näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten der betreffenden Stoffe.

7. Plotten des experimentellen und theoretischen Kurvenverlaufs.

8. Meßergebnisse und Diskussion

8.1 Der Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat wurde bei 25°C sowohl mit der Schlieren- als auch mit der Absorptionsoptik ermittelt. Die Wellenlänge $\lambda = 290 \text{ nm}$ der Absorptionsbande des Nitrations diente bei der letzteren Optik zu Messung.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt. In Abbildung 6 ist die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat als Funktion der Wurzel aus der Thoriumnitratkonzentration dargestellt. Diese Abbildung stellt ein Beispiel für den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten eines Elektrolyten dar, wobei das bei kleinen Konzentrationen oft zu beobachtende Minimum /93, 94/ hier nur wenig ausgeprägt ist und bei ca. $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ liegt. Oberhalb einer Konzentration von $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ ist die Konzentrationsabhängigkeit der experimentell ermittelten Werte nur noch gering.

In die Abbildung 6 ist für $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \rightarrow 0$ der Grenzwert des Diffusionskoeffizienten D^0 eingezeichnet, der entsprechend Gleichung 2.34 aus bekannten Grenzwerten der Ionenäquivalentleitfähigkeit ermittelt werden kann. Für die Berechnung von D^0 wurde $\lambda^0(1/4 \text{ Th}^{4+}) = 72 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} / 95/$ und $\lambda^0(1/1 \text{ NO}_3^-) = 71,46 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} / 96/$ verwendet /100/. Mit diesen Werten ergibt sich $D^0 = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Dieser Grenzwert wurde auch für die Rückrechnung des Konzentrationsverlaufs des Diffusionskoeffizienten unter Verwendung der Nernst-Hartley-Beziehung (vgl. Gleichung 2.35) herangezogen. Der für diese Rückrechnung ebenfalls benötigte Konzentrationsverlauf des konventionellen Aktivitätskoeffizienten

wurde den von Pitzer /97, 98/ entwickelten Gleichungen entnommen. Als Ergebnis werden die theoretischen Diffusionskoeffizienten im Hittorfschen Bezugssystem erhalten. Um die theoretischen Werte dieser Größe mit den experimentellen vergleichen zu können, war es daher erforderlich, die Meßwerte in das Hittorfsche Bezugssystem umzurechnen. Dies erfolgte unter Verwendung der Gleichung 2.41. Das hierzu benötigte partielle spezifische Volumen wurde gemäß Gleichung 3.3 durch Auftragen der reziproken Werte der Dichte der wäßrigen Thoriumnitratlösungen gegen den Massenanteil w von Thoriumnitrat ermittelt ($w(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 29,27 \cdot 10^{-2}$, vgl. Abschnitt 6.2.1).

Der Unterschied zwischen dem scheinbaren partiellen spezifischen Volumen und dem wahren Wert dieser Größe wurde als vernachlässigbar klein angesehen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, ist jedoch der Unterschied von s_D und v_D in dem hier betrachteten Konzentrationsbereich vernachlässigbar gering und liegt innerhalb des experimentellen Fehlers.

Die Abbildung 7 zeigt den Konzentrationsverlauf des experimentell und rechnerisch bestimmten Diffusionskoeffizienten v_D von Thoriumnitrat in Wasser als Funktion der Wurzel aus der Thoriumnitratkonzentration für $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 0,11 \text{ mol/l}$. Vergleicht man den theoretischen und experimentellen Kurvenverlauf, so kann man bei kleinen Konzentrationen von Thoriumnitrat ($c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) eine gute Übereinstimmung erkennen. Oberhalb von $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ sind größere Abweichungen zu beobachten, die durch den theoretischen Ansatz bei der Ableitung der Nernst-Hartley-Gleichung bedingt sein können (vgl. Abschnitt 2.4). Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß die oben erwähnte Gleichung den Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten eines Elektrolyten nur dann annähernd richtig beschreibt, wenn bei vollständiger Dissoziation dieses Elektrolyten der Anteil an Hydrolyseprodukten vernachlässigbar klein ist /99/.

Tabelle 8

Meßwerte im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ,

D = Diffusionskoeffizient im Fickschen Bezugssystem, c_A^0 , c_B^0 = Anfangskonzentrationen,

$\Delta c = c_A^0 - c_B^0$, $\bar{c}$ = mittlere Konzentration,

A= Absorptionsoptik, S= Schlierenoptik

Nr	$10^2 c_A^0 (\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ mol/l	$10^2 c_B^0 (\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ mol/l	$10^2 \Delta c (\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ mol/l	$10^2 \bar{c} (\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ mol/l	$\frac{10^5 D}{\text{cm}^2/\text{s}}$	Optik
1	0,402	0,000	0,402	0,201	$0,987 \pm 0,034$	A
2	0,802	0,000	0,802	0,401	$0,886 \pm 0,015$	A
3	1,002	0,000	1,002	0,501	$0,860 \pm 0,060$	A
4	3,031	1,002	2,029	2,017	$0,800 \pm 0,012$	S
5	5,611	2,523	3,088	4,067	$0,843 \pm 0,007$	S
6	7,650	4,570	3,080	6,110	$0,830 \pm 0,012$	S
7	9,880	6,650	3,230	8,265	$0,776 \pm 0,011$	S
8	12,060	8,810	3,250	10,435	$0,783 \pm 0,004$	S
9	56,80	52,00	4,80	54,40	$0,752 \pm 0,006$	S
10	85,40	81,10	4,30	83,25	$0,707 \pm 0,006$	S
11	137,10	129,30	7,80	133,20	$0,617 \pm 0,005$	S

Tabelle 9

Gemessene und berechnete Werte des Diffusionskoeffizienten von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in H_2O bei 25°C ,

D_v = Diffusionskoeffizient im Fickschen Bezugssystem,

D_s = Diffusionskoeffizient im Hittorfschen Bezugssystem,

$\bar{c}$ = mittlere Konzentration, D_s^* = berechneter Diffusionskoeffizient (Gleichung 2.35)

$\frac{10^2 \bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^5 D_v}{\text{cm}^2/\text{s}}$	$\frac{10^5 D_s}{\text{cm}^2/\text{s}}$	$\frac{10^5 D_s^*}{\text{cm}^2/\text{s}}$
0,201	0,987	0,987	0,938
0,401	0,886	0,886	0,890
0,501	0,860	0,860	0,875
2,017	0,800	0,801	0,821
4,067	0,843	0,845	0,809
6,110	0,830	0,833	0,801
8,265	0,776	0,780	0,794
10,435	0,783	0,788	0,792

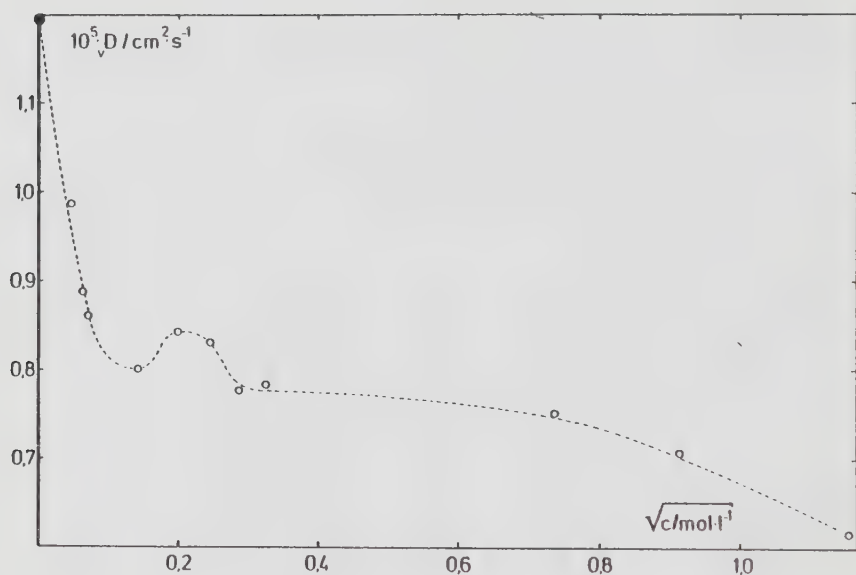


Abb. 6

Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten D_v (Ficksches Bezugssystem) von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in wäßriger Lösung bei 25°C - Der schwarze Punkt kennzeichnet den Grenzwert des Diffusionskoeffizienten D^0 .

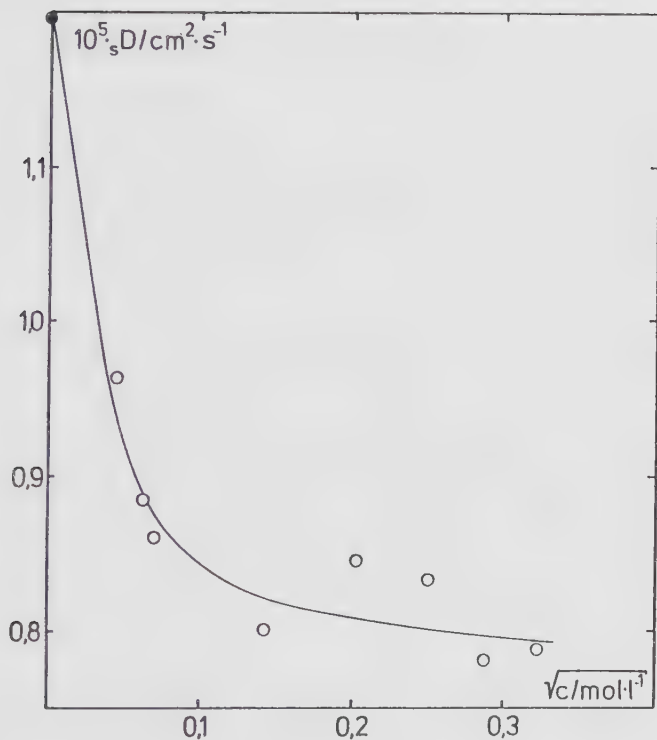


Abb. 7

Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten D_s (Hittorfsches Bezugssystem) von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in wäßriger Lösung bei 25°C ; Vergleich zwischen Meßwerten (mit o gekennzeichnet) und theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten (durchgezogene Linie)– Der schwarze Punkt kennzeichnet den Grenzwert des Diffusionskoeffizienten D^0 .

8.2 Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Wie bereits im Abschnitt 7.2 angedeutet, können die näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat in den salpetersauren Lösungen nur mit refraktometrischen Verfahren untersucht werden, da Thoriumnitrat selbst keine von den anderen Bestandteilen der Lösung verschiedene Absorptionsbande aufweist.

Auf den Einsatz der Rayleigh-Interferenzoptik, der mit großem Arbeitsaufwand verbunden ist, wurde verzichtet. Zwar ist die Reproduzierbarkeit der letztgenannten Optik um fast eine Zehnerpotenz besser als die der Schlierenoptik, jedoch ist der durch Anwendung von Gleichung 7.9 bedingte systematische Fehler größer als der zufällige Fehler der Schlierenoptik (vgl. Abschnitt 7.2). Aus diesen Gründen wurden alle Messungen zur Bestimmung des angenäherten Hauptdiffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat mit der Schlierenoptik durchgeführt.

Die bei 25°C erhaltenen Meßergebnisse in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ sind in der Tabelle 10 aufgeführt. Abbildung 8 zeigt den Konzentrationsverlauf des näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat bei 25°C in diesem System.

Die experimentelle Kurve weist ähnlich wie in anderen Systemen /93, 94, 101/ bei kleinen Konzentrationen ein Minimum auf, das hier bei ca. $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ zu beobachten ist. Unterhalb dieser Konzentration steigt der scheinbare Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat steil an. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das ternäre System für verschwindend kleine Thoriumnitratkonzentrationen ($c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \rightarrow 0$) dem binären System $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ angenähert wird /102/. Der Diffusionskoeffizient von Salpetersäure in Wasser bei einer mittleren

Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$
($s_D = 2,720 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} / 103/$), wurde daher nach Umrechnung in das Ficksche Bezugssystem in die Abbildung mit eingezeichnet.

Vollständige Datenanalysen der Diffusionsvorgänge in diesem System bei mittleren Thoriumnitratkonzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (vgl. Abschnitt 8.6) zeigen, daß es sich bei dem in Abbildung 8 dargestellten Konzentrationsverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten in vertretbarer Näherung um den des Hauptdiffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat handelt (d.h. also $v^D \approx v_{11}^D$).

Die ebenfalls durchgeführten Molmassebestimmungen, auf die im folgenden Abschnitt noch näher eingegangen wird, deuten daraufhin, daß im Bereich der Thoriumnitratkonzentration $0,997 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 10,968 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ hauptsächlich die Spezies $(\text{Th}(\text{NO}_3)_2)^{2+}$ existiert.

Es muß daher angenommen werden, daß das in Abbildung 8 zu beobachtende Minimum nicht durch eine Änderung der Aggregation bzw. der Ladungszahl von Thoriumnitratspezies bedingt ist, sondern z.B. durch eine Änderung der interionischen bzw. intermolekularen Wechselwirkungen verursacht sein kann.

Zur Abschätzung des Konzentrationsverlaufs des Diffusionskoeffizienten bei höheren Salpetersäurekonzentrationen, die für die Praxis von Bedeutung sein können, wurden zusätzliche Messungen bei Säurekonzentrationen von $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$ und $c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$ durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengestellt. Die Abbildung 9 zeigt den Konzentrationsverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat bei 25°C bei den beiden letztgenannten Salpetersäurekonzentrationen. Wie man der Darstellung entnehmen kann, ist die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten im untersuchten Konzentrationsbereich nur sehr minimal. Weiterhin ist eine weitgehende Überein-

stimmung der Kurvenverläufe zu beobachten. Im Gegensatz zu den Meßergebnissen bei der Salpetersäurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ sind die Minima hier gering ausgeprägt.

Tabelle 10

Meßwerte im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; $c_A^0(\text{Th})$, $c_B^0(\text{Th})$ = Anfangskonzentrationen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, $\Delta c(\text{Th}) = c_A^0(\text{Th}) - c_B^0(\text{Th})$; $\bar{c}(\text{Th})$ = mittlere Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; D = scheinbarer Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im Fickschen Bezugssystem ($D \approx D_{11}$)

Nr.	$\frac{10^2 c_A^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_B^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \bar{c}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^5 D}{\text{cm}^2/\text{s}}$
1	0,984	0,000	0,984	0,492	0,598 ± 0,018
2	2,950	0,000	2,950	1,475	0,584 ± 0,005
3	3,937	0,000	3,937	1,969	0,518 ± 0,004
4	2,950	2,000	0,950	2,475	0,555 ± 0,009
5	3,937	2,000	1,937	2,969	0,597 ± 0,012
6	4,920	2,000	2,920	3,460	0,631 ± 0,020
7	4,920	2,950	1,970	3,935	0,679 ± 0,040
8	6,000	3,937	2,063	4,969	0,693 ± 0,012
9	6,890	4,920	1,970	5,905	0,663 ± 0,013
10	9,000	4,920	4,080	6,960	0,635 ± 0,007
11	11,003	6,890	4,113	8,947	0,610 ± 0,004
12	9,000	6,890	2,110	7,945	0,605 ± 0,008
13	11,003	9,000	2,003	10,002	0,577 ± 0,007
14	11,003	9,844	1,159	10,424	0,560 ± 0,008

Tabelle 11

Meßwerte im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$; $c_A^0(\text{Th})$, $c_B^0(\text{Th}) = \text{Anfangskonzentrationen von } \text{Th}(\text{NO}_3)_4$; $\Delta c(\text{Th}) = c_A^0(\text{Th}) - c_B^0(\text{Th})$; $\bar{c}(\text{Th}) = \text{mittlere Konzentration von } \text{Th}(\text{NO}_3)_4$; $D = \text{scheinbarer Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im Fickschen Bezugssystem } (D \approx D_{11})$

Nr.	$\frac{10^2 c_A^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_B^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \bar{c}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^5 D}{\text{cm}^2/\text{s}}$
1	3,000	0,000	3,000	1,500	$0,701 \pm 0,012$
2	5,000	2,000	3,000	3,500	$0,635 \pm 0,016$
3	7,000	4,000	3,000	5,500	$0,588 \pm 0,010$
4	9,000	6,000	3,000	7,500	$0,579 \pm 0,006$
5	11,000	8,000	3,000	9,500	$0,668 \pm 0,005$
6	13,000	11,000	2,000	12,000	$0,656 \pm 0,013$

Tabelle 12

Meßwerte im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$; $c_A^0(\text{Th})$, $c_B^0(\text{Th}) = \text{Anfangskonzentrationen von } \text{Th}(\text{NO}_3)_4$; $\Delta c(\text{Th}) = c_A^0(\text{Th}) - c_B^0(\text{Th})$; $\bar{c}(\text{Th}) = \text{mittlere Konzentration von } \text{Th}(\text{NO}_3)_4$; $D = \text{scheinbarer Diffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im Fickschen Bezugssystem } ({}_vD \approx {}_vD_{11})$

Nr.	$10^2 \frac{c_A^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$10^2 \frac{c_B^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$10^2 \frac{\Delta c(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$10^2 \frac{\bar{c}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$10^5 \frac{D}{\text{cm}^2/\text{s}}$
1	3,000	0,000	3,000	1,500	$0,620 \pm 0,013$
2	4,999	2,004	2,995	3,502	$0,636 \pm 0,039$
3	7,001	4,003	2,998	5,502	$0,568 \pm 0,018$
4	9,005	5,953	3,052	7,479	$0,587 \pm 0,009$
5	10,032	7,001	3,031	8,517	$0,626 \pm 0,025$
6	12,972	10,032	2,940	11,502	$0,576 \pm 0,019$

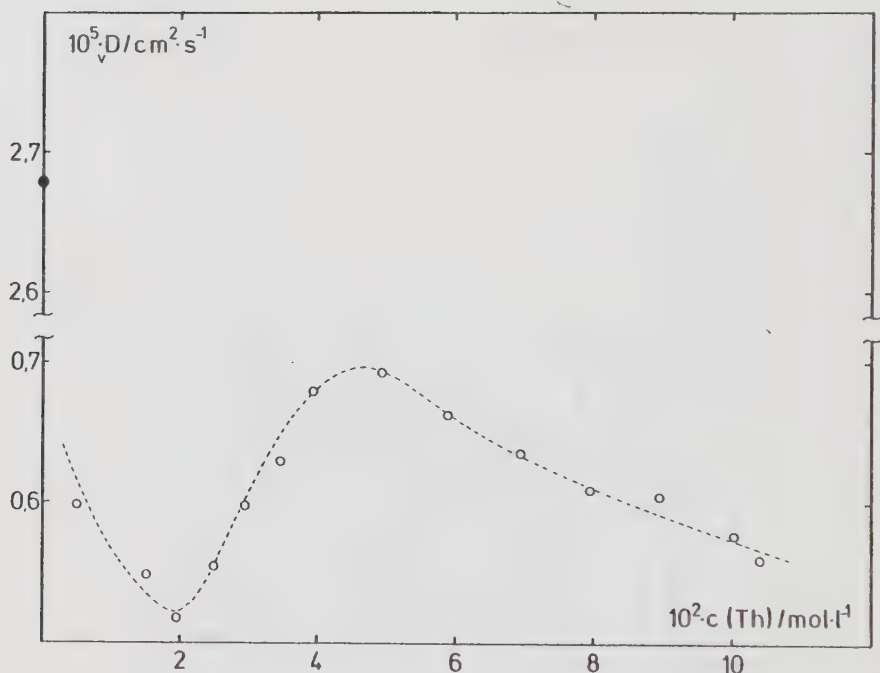


Abb. 8

Konzentrationsverlauf des näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten D_v (Ficksches Bezugssystem) von Thoriumnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ; mittlere Konzentration der Salpetersäure $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ - Der schwarze Punkt kennzeichnet den Diffusionskoeffizienten der Salpetersäure im binären System, bei der genannten Säurekonzentration.

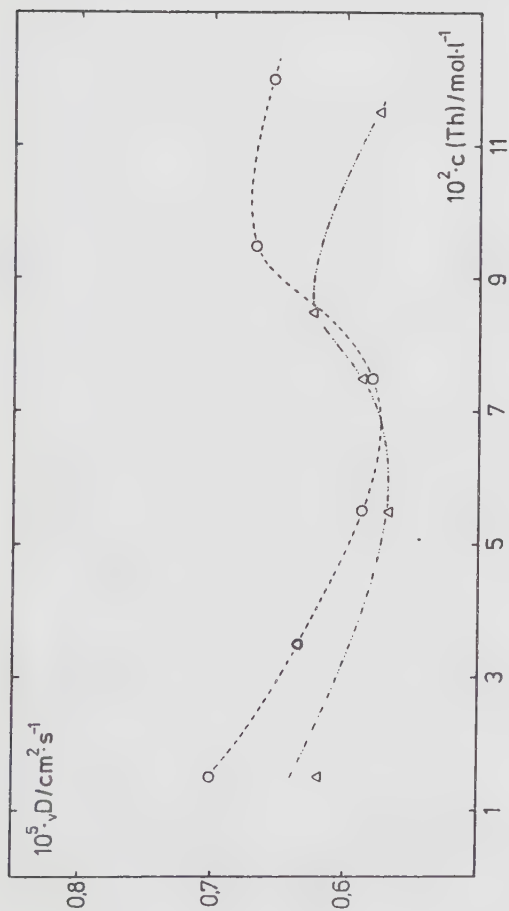


Abb. 9

Konzentrationsverlauf des näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten $v D$ (Ficksches Bezugssystem) von Thoriurnitrat im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ; mittlere Konzentrationen der Salpetersäure $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$ (durch o gekennzeichnet) und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$ (durch Δ gekennzeichnet)

8.3 Bestimmung der molaren Masse und der Ladungszahl von Thoriumnitrat in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$

Alle Messungen wurden bei 25°C unter Verwendung der Schlierenoptik der AUZ vorgenommen. Die Daten der eingesetzten Lösungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Als Fremdelektrolyt diente Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$. Bei einer Rotorfrequenz von $40\,000 \text{ min}^{-1}$ hatte sich das Sedimentationsgleichgewicht in der Regel nach drei Tagen eingestellt.

Für die Auswertung nach Abschnitt 4 wurde als Monomereinheit $(\text{Th}(\text{NO}_3)_2)^{2+}$ gewählt, da diese Spezies in Nitratsystemen vorwiegend zu beobachten ist /104/.

Das scheinbare partielle spezifische Volumen $\tilde{v}$ dieser Monomereinheit ($\tilde{v} = 0,145 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) erhält man mit Hilfe der in Tabelle 5 angegebenen Daten unter Verwendung von Gleichung 3.4. Das scheinbare partielle spezifische Volumen der Salpetersäure ergibt sich mit Gleichung 3.4 zu $\tilde{v}(\text{HNO}_3) = 0,479 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

In Tabelle 13 sind die Quadrate der Winkelgeschwindigkeiten jedes Versuchs zusammen mit den S_e -Werten (vgl. Abschnitt 4) aufgeführt.

Für jeden Versuch wurde zunächst die scheinbare molare Masse M_{app} , die durch die Gleichung

$$M_{\text{app}} = \frac{2RT}{(1 - \tilde{v} \rho) \omega^2} S_e$$

definiert ist /105, 106/, berechnet.

Die lineare Ausgleichsrechnung (Versuche 1, 2, 4 und 5) ergibt für $1/M_{app}$ als Funktion der Polymerelektrolytanfangskonzentration c^0 , also der Anfangskonzentration des Thoriumnitrats, die folgende Gleichung:

$$\frac{1/M_{app}}{\text{mol/g}} = 1,4896 \cdot 10^{-2} \frac{c^0}{\text{mol/l}} + 3,4336 \cdot 10^{-3}$$

Zur Berechnung der $N_{z'}^{-1}(z')$ -Kurven wurden die ausgeglichenen M_{app} -Werte eingesetzt (vgl. Tabelle 13, Spalte 5). Als Ergebnis erhält man schließlich 5 $N_{z'}^{-1}(z')$ -Kurven, die sich in einem Punkt schneiden (vgl. Abbildung 10). Die Koordinaten des Schnittpunktes sind $z' = 2,1$ und $N_{z'}^{-1} = 1,0$.

Dieses Ergebnis bestätigt, daß im Rahmen der experimentellen Genauigkeit im untersuchten Konzentrationsbereich $0,9970 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 10,9684 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ hauptsächlich die monomere Spezies $(\text{Th}(\text{NO}_3)_2)^{2+}$ vorliegt.

Aus der Tatsache, daß sich alle $N_{z'}^{-1}(z')$ -Kurven in einem Punkt schneiden, folgt ferner die Konstanz der Ladungszahl und des Polymerisationsgrades der Thorium(IV)-Spezies im untersuchten Thoriumnitrat-Konzentrationsbereich.

Das Hydrolyseverhalten von Thoriumnitrat wurde bereits von mehreren Autoren /99, 104, 107-111/ untersucht, deren Ergebnisse jedoch zum Teil widersprüchlich sind.

Die bisherigen Messungen erfolgten vornehmlich in Wasser, chlorid-, perchlorat- und nitrathaltigen Lösungen sowie in Perchlorsäure. Die Experimente der genannten Autoren, die bei einem pH-Wert größer als zwei durchgeführt wurden, zeigen, daß überwiegend die Spezies $(\text{Th}(\text{OH}))^{3+}$, $(\text{Th}(\text{OH})_2)^{2+}$ und polymere Hydrolyseprodukte vorliegen.

Potentiometrische Messungen in Perchlorsäure /110, 111/ und Raman-Untersuchungen /104/ in nitrathaltigen Lösungen deuten

daraufhin, daß neben anderen Teilchen in erster Linie die Spezies $(\text{Th}(\text{ClO}_4)_2)^{2+}$ und $(\text{Th}(\text{NO}_3)_2)^{2+}$ vorhanden sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, die erstmals in einer praxisbezogenen, salpetersauren Lösung durchgeführt wurden, stimmen mit den letztgenannten Ergebnissen gut überein.

Tabelle 13

Ergebnisse der Bestimmung der molaren Masse und der Ladungszahl von Thoriumnitrat in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$;

ω = Winkelgeschwindigkeit; S_e = die durch Gleichung 4.5 definierte Größe; M_{app} = scheinbare molare Masse; M_{app}^* = ausgeglichener Wert von M_{app} ; c^0 = Anfangskonzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; c_3 = Anfangskonzentration der Komponente 3 (vgl. Abschnitt 4)

Nr.	$\frac{10^{-7} \omega^2}{1/\text{s}^2}$	$\frac{10^2 S_e}{1/\text{cm}^2}$	$\frac{M_{\text{app}}}{\text{g/mol}}$	$\frac{M_{\text{app}}^*}{\text{g/mol}}$	$\frac{10^2 c^0}{\text{mol/l}}$	$\frac{c_3}{\text{mol/l}}$
1	1,6575	8,8138	285,2	279,2	0,9970	0,9970
2	1,6577	7,2298	234,2	239,4	4,9877	0,9975
3	1,6585	6,2145	201,4	223,5	6,9816	0,9974
4	1,6581	6,3316	205,3	209,6	8,9824	0,9980
5	1,6580	6,2250	202,0	197,3	10,9684	0,9971

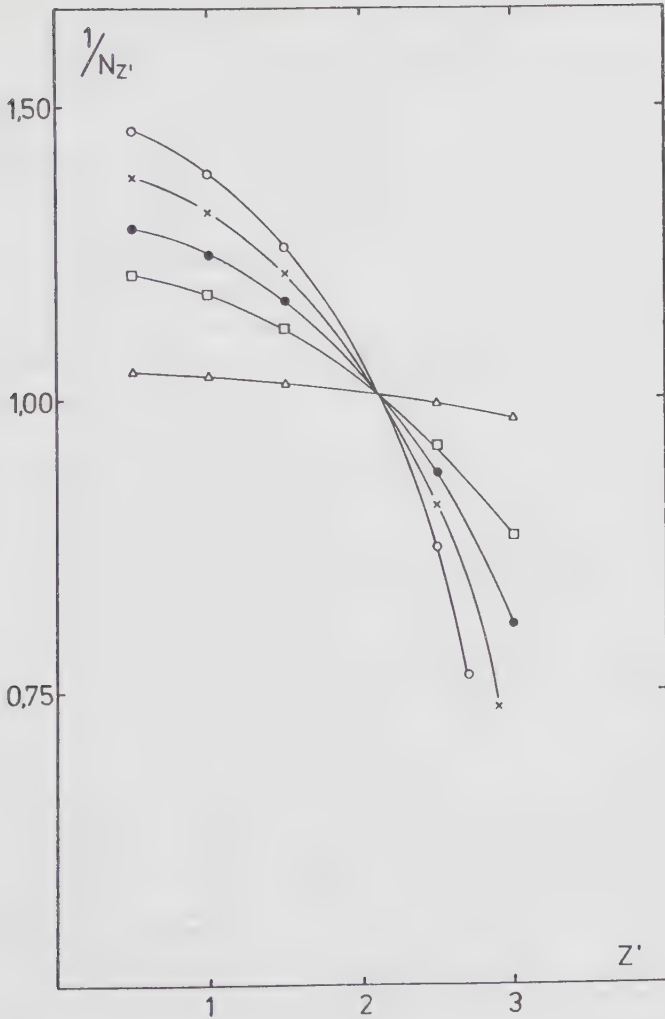


Abb. 10

Darstellung des reziproken Polymerisationsgrades $1/N_{z'}$ als Funktion der Ladungszahl der Monomereinheit bei verschiedenen Thoriumnitrat-Anfangskonzentrationen c^0 als Parameter bei 25°C ;

o: $c^0 = 10,9684 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, x: $c^0 = 8,9824 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,

•: $c^0 = 6,9816 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, □: $c^0 = 4,9877 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$,

Δ: $c^0 = 0,9970 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

8.4 Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient des Thoriumnitrat-TBP-Komplexes im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ - TBP/Dodecan

Lösungen des Thoriumnitrat-TBP-Komplexes in einer TBP/Dodecan-Mischung wurden, wie im Abschnitt 6.4 beschrieben, hergestellt und sämtlich mit der Schlierenoptik der AUZ vermessen.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse dieser Messungen bei 25°C zusammengefaßt.

Der Abbildung 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit des näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten des Thoriumnitrat-TBP-Komplexes zu entnehmen.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ weist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit eine lineare Konzentrationsabhängigkeit auf. Die in diese Darstellung gestrichelt eingezeichnete Ausgleichsgerade wurde mit den in Tabelle 14 aufgeführten Werten berechnet. Diese Gleichung lautet:

$$\frac{v^D}{\text{cm}^2/\text{s}} = -6,02 \cdot 10^{-6} \frac{\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}} + 2,31 \cdot 10^{-6}$$

Wie im Abschnitt 2.5 erläutert, liefert die Stokes-Einstein-Gleichung, die neben anderen Einschränkungen nur für extrem verdünnte Lösungen gilt, einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der Viskosität η . Danach gilt, daß das Produkt aus der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten bei gleichbleibender Temperatur konstant ist.

Um diesen Sachverhalt für das vorliegende System zu prüfen, wurden daher auch einige Viskositätsmessungen bei 25°C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 15 zusammengefaßt und in Abbildung 12 graphisch dargestellt.

Für die in Tabelle 14 aufgeführten mittleren Thoriumnitrat-TBP-Konzentrationen wurden nun die ausgeglichenen (mit obiger Beziehung) scheinbaren Diffusionskoeffizienten $\sqrt{D}^*$ mit den extrapolierten Werten der Viskosität η' (aus Abbildung 12) multipliziert.

Wie man Tabelle 16 entnehmen kann, ist das Produkt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit annähernd konstant. Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, da einerseits die Messungen von $\sqrt{D}$ und η bei endlichen Konzentrationen erfolgten und andererseits der hier ermittelte Diffusionskoeffizient nur der angenäherte Hauptdiffusionskoeffizient ist.

Die Stokes-Einstein-Gleichung scheint somit in diesem System und für den untersuchten Konzentrationsbereich auch für niedermolekulare Stoffe eine befriedigende Abschätzung des Diffusionskoeffizienten aus den Werten der Viskosität η zu ermöglichen. Dieser Zusammenhang ist ebenso erstaunlich, da aus thermodynamischer Sicht keine direkte Beziehung zwischen der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten existiert /54, 55, 60/.

Unter Verwendung von Gleichung 2.45 und dem für die $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ -Konzentration gleich Null abgeschätzten Wert des Produktes $\sqrt{D} \cdot \eta'$ (vgl. Tabelle 16), läßt sich der Stokes'sche Radius für diesen Komplex zu $r = 0,58 \text{ nm}$ berechnen. Diesem Wert kann jedoch offensichtlich keine physikalische Bedeutung beigemessen werden, da ein TBP-Molekül bereits einen Radius von $r = 0,48 \text{ nm}$ aufweist (abgeschätzt aus den Daten der Dichte und der molaren Masse von TBP). Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da, wie bereits oben erwähnt, eine wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Gleichung - große diffundierende Moleküle im Verhältnis zu kleinen Lösungsmittelteilchen - nicht erfüllt ist.

Tabelle 14

Meßwerte im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} - \text{TBP}/\text{Dodecan}$ bei 25°C
 (TBP-Volumenanteil 30%); $c_A^0(\text{Th})$, $c_B^0(\text{Th})$ = Anfangskonzentrationen
 von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$; $\Delta c(\text{Th}) = c_A^0(\text{Th}) - c_B^0(\text{Th})$; $\bar{c}(\text{Th})$ = mittlere
 Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$; v_D = scheinbarer Diffusions-
 koeffizient von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ im Fickschen Bezugssystem

Nr.	$\frac{10^2 c_A^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_B^0(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \bar{c}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^5 D}{v_D \text{ cm}^2/\text{s}}$
1	1,94	0,00	1,94	0,97	$0,219 \pm 0,002$
2	4,02	1,99	2,03	3,01	$0,219 \pm 0,002$
3	4,51	1,94	2,57	3,23	$0,216 \pm 0,005$
4	4,51	3,69	0,82	4,10	$0,211 \pm 0,012$
5	6,09	4,02	2,07	5,06	$0,202 \pm 0,002$
6	8,21	6,09	2,12	7,15	$0,173 \pm 0,001$
7	9,64	8,21	1,43	8,93	$0,185 \pm 0,009$

Tabelle 15

Viskositätsmessungen im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ - TBP/Dodecan
(Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25°C ; ρ = Dichte; η = Viskosität; $w(\text{Th})$ = Massenanteil von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$; $c(\text{Th})$ = Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$

Nr.	$\frac{10^2 c(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{\rho}{\text{g/cm}^3}$	$\frac{\eta}{\text{cP}}$	$\frac{10^2 w(\text{Th})}{\text{g}}$
1	0,000	0,81111	1,64217	0,0000
2	0,998	0,81522	1,66718	1,2399
3	1,990	0,81995	1,70320	2,4582
4	3,712	0,82792	1,76801	4,5400
5	4,018	0,82945	1,78258	4,9057
6	6,090	0,83917	1,86575	7,3499
7	8,207	0,84891	1,96296	9,7901

Tabelle 16

Berechnete Diffusionskoeffizienten D^* des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ - Komplexes und für die mittlere Konzentration $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})$ extrapolierte Viskositäten η^*

Nr.	$\frac{10^2 \bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^5 D^*}{\text{cm}^2/\text{s}}$	$\frac{\eta^*}{\text{cP}}$	$\frac{10^8 D^* \eta^*}{\text{g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2}$
1	0,970	0,226	1,667	3,767
2	3,010	0,214	1,742	3,728
3	3,230	0,213	1,750	3,728
4	4,100	0,207	1,788	3,701
5	5,060	0,202	1,830	3,697
6	7,150	0,189	1,930	3,648
7	8,930	0,178	2,018	3,592

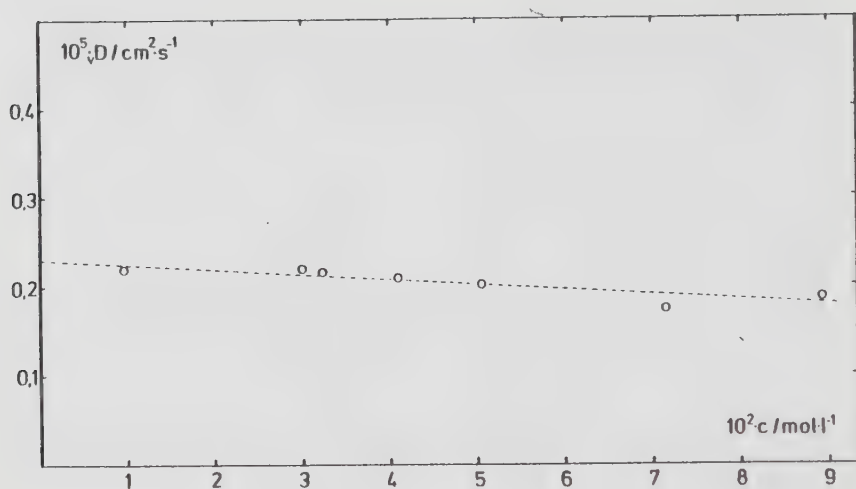


Abb. 11

Konzentrationsverlauf des näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten v_D (Ficksches Bezugssystem) von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ im System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP} - \text{TBP}/\text{Dodecan}$ (Volumenanteil des TBPs 30%) bei 25°C

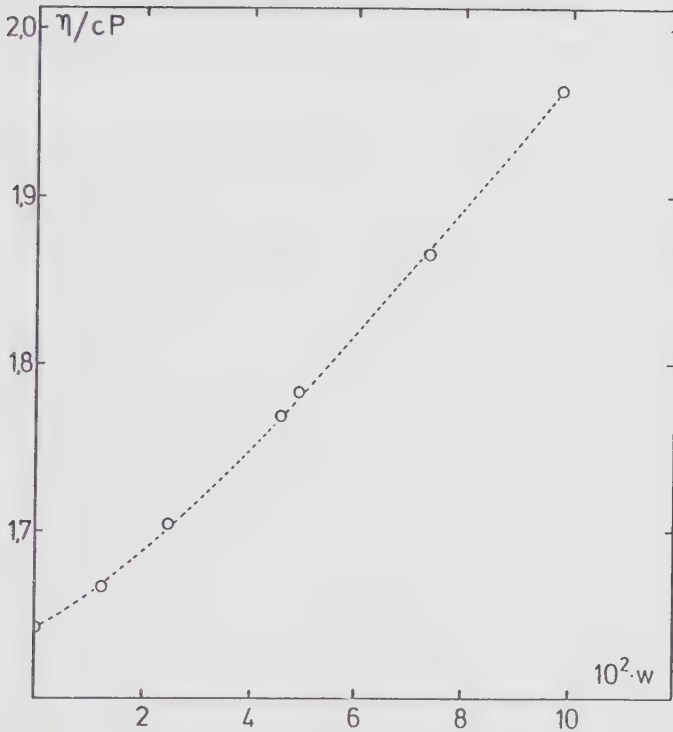


Abb. 12

Viskositätsverlauf der Lösungen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ in einer TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C ;

η = Viskosität, w = Massenanteil des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ - Komplexes

8.5 Der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizient
von Plutonium(IV)-nitrat im System



Die benötigten Plutonium(IV)-nitratlösungen wurden entsprechend der Beschreibung im Abschnitt 6.3 durch Verdünnen der Stammlösung hergestellt. Die Füllung der Meßzellen erfolgte innerhalb der Handschuhkästen mit Hilfe von Kunststoff-Einwegspritzen. Danach wurden die Meßzellen ausgeschleust, auf Kontamination geprüft, in den Rotor eingesetzt und anschließend in der AUZ vermessen.

Zur Ermittlung der näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten diente hauptsächlich die Schlierenoptik der AUZ. Da die Absorptionsoptik im Vergleich zu den refraktometrischen Verfahren scheinbare Diffusionskoeffizienten liefert, die den eigentlichen Werten der Hauptdiffusionskoeffizienten näher kommen (vgl. Abschnitt 7.2), wurden mit der Absorptionsoptik zusätzlich zu den Schlierenmessungen zwei Untersuchungen für unterschiedliche Plutonium(IV)-nitratlösungen durchgeführt.

Für diese Messungen diente die Absorptionsbande bei $\lambda = 470 \text{ nm}$, die für Plutonium(IV)-nitrat in wäßriger Salpetersäure charakteristisch ist /107/. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefaßt und zeigen innerhalb des experimentellen Fehlers eine gute Übereinstimmung zwischen den mit der Schlieren- bzw. Absorptionsoptik erhaltenen Werten.

Abbildung 13 zeigt den Konzentrationsverlauf des näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten von Plutonium(IV)-nitrat in diesem System. Die beiden Meßwerte, die mit der Absorptionsoptik erhalten wurden, sind in dieser Darstellung durch schwarze Dreiecke besonders gekennzeichnet.

Der Konzentrationsverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Plutonium(IV)-nitrat ähnelt sehr dem Verlauf anderer Actiniden-nitrate in Salpetersäure der gleichen Konzen-

tration. Auch hier wird bei kleinen Konzentrationen ein Minimum und bei höheren Actinidensalzkonzentrationen nur noch eine geringere Konzentrationsabhängigkeit der genannten Größe beobachtet /71, 93, 94, 101/.

Eine besonders auffallende Ähnlichkeit der Kurvenverläufe kann zwischen dem hier diskutierten System und dem System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei einer Salpetersäurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ festgestellt werden. In Abbildung 14 ist die Konzentrationsabhängigkeit des näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten von Plutonium(IV)- und Thoriumnitrat dargestellt. Die Kurve des Plutonium(IV)-nitrats scheint gegenüber der des Thoriumnitrats parallel zu höheren Werten des scheinbaren Diffusionskoeffizienten verschoben zu sein. Dies könnte im Gegensatz zum Thoriumnitratsystem mit der Anwesenheit verschiedener Plutonium(IV)-nitratspezies erklärt werden.

Tabelle 17

Meßwerte im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C und einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; $c_A^0(\text{Pu})$, $c_B^0(\text{Pu})$ = Anfangskonzentrationen von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$; $\Delta c(\text{Pu}) = c_A^0(\text{Pu}) - c_B^0(\text{Pu})$; $\bar{c}(\text{Pu})$ = mittlere Konzentration von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$; D = scheinbarer Diffusionskoeffizient von Plutonium(IV)-nitrat im Fickschen Bezugssystem ($D \approx D_{11}$); S = Schlierenoptik; A = Absorptionsoptik

Nr.	$10^2 c_A^0(\text{Pu})$ mol/l	$10^2 c_B^0(\text{Pu})$ mol/l	$10^2 \Delta c(\text{Pu})$ mol/l	$10^2 \bar{c}(\text{Pu})$ mol/l	$10^5 \frac{D}{\text{cm}^2/\text{s}}$	Optik
1	2,60	0,00	2,60	1,30	0,639 $\pm$ 0,023	S
2	3,70	1,48	2,22	2,59	0,602 $\pm$ 0,018	S
3	3,70	1,48	2,22	2,59	0,611 $\pm$ 0,031	A
4	3,84	1,92	1,92	2,88	0,626 $\pm$ 0,014	S
5	5,55	3,70	1,85	4,63	0,718 $\pm$ 0,019	S
6	5,55	3,70	1,85	4,63	0,724 $\pm$ 0,028	A
7	8,84	6,32	2,52	7,58	0,699 $\pm$ 0,007	S
8	11,10	8,63	2,47	9,87	0,656 $\pm$ 0,010	S

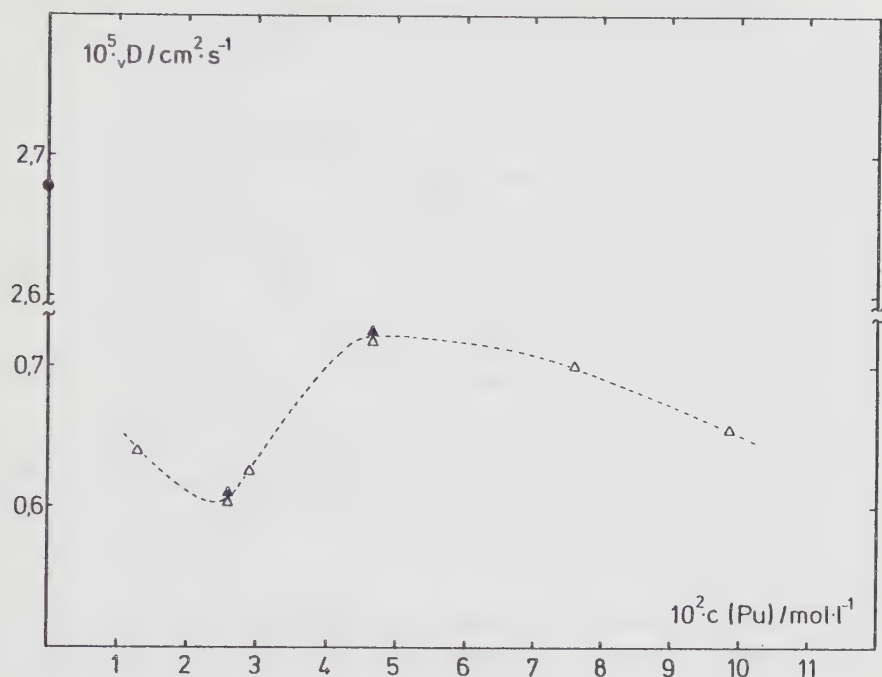


Abb. 13

Konzentrationsverlauf des näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten D (Ficksches Bezugssystem) von Plutonium(IV)-nitrat im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ; mittlere Konzentration der Salpetersäure $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; Δ : Schlierenoptik, $\blacktriangle$: Absorptionsoptik—Der schwarze Punkt kennzeichnet den Diffusionskoeffizienten der Salpetersäure im binären System, bei der oben genannten Säurekonzentration.

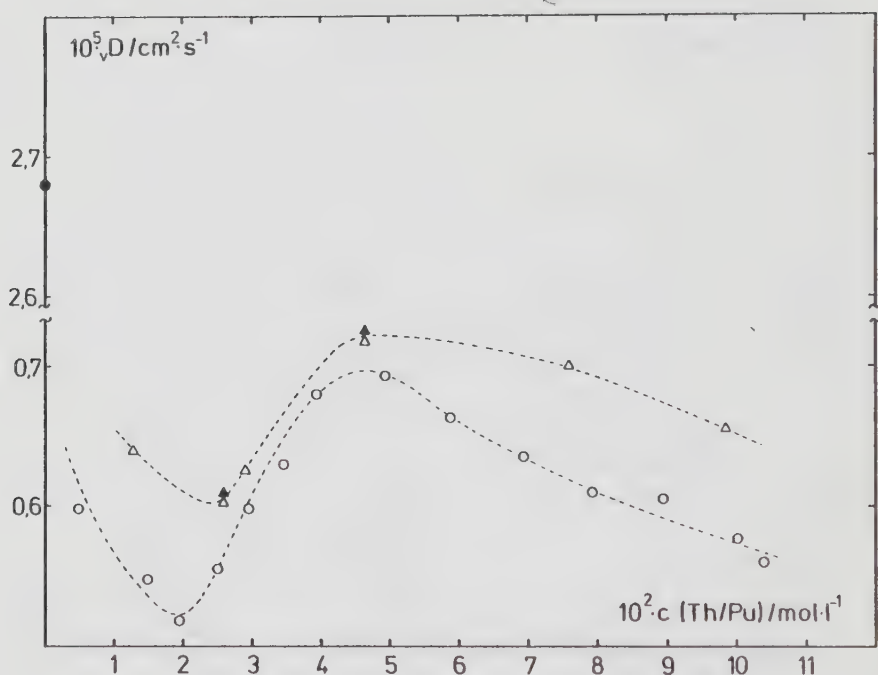


Abb. 14

Konzentrationsverläufe der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten D_v (Ficksches Bezugssystem) von Thorium- und Plutonium(IV)-nitrat bei 25°C; mittlere Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; o: System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, ▲/Δ: System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, o/Δ: Schlierenoptik, ▲: Absorptionsoptik - Der schwarze Punkt kennzeichnet den Diffusionskoeffizienten der Salpetersäure im binären System, bei der oben genannten Säurekonzentration.

8.6 Bestimmung der Haupt- und Kreuzdiffusionskoeffizienten im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Mit den in Tabelle 3 und 4 angegebenen Daten der Lösungen wurde eine vollständige Datenanalyse der Diffusionsvorgänge im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (1) - HNO_3 (2) - H_2O (3) bei 25°C mit der modifizierten Rayleigh-Interferenzoptik der AUZ durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.8). Sämtliche Untersuchungen erfolgten bei einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$. Die mittlere Thoriumnitratkonzentration war in einem Fall $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und im anderen Fall $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Die Auswertung der Versuche erfolgte nach dem in Abschnitt 7.3 geschilderten Verfahren (Methode I und Methode II). Die Einzelergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 18 bis 23 zusammengefaßt.

Mit beiden Auswertungsmethoden ergeben sich für das genannte System bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ folgende Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten:

$${}_vD_{11} = (0,436 \pm 0,021) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_vD_{12} = (-0,005 \pm 0,003) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_vD_{21} = (4,050 \pm 0,053) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_vD_{22} = (2,739 \pm 0,006) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ erhält man folgende Mittelwerte:

$$v_{D11} = (0,507 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D12} = (-0,007 \pm 0,008) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D21} = (3,450 \pm 0,011) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D22} = (2,629 \pm 0,006) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Thoriumnitrat liegt in dem hier untersuchten System in Konzentrationen vor, die 1/10 bzw. 1/50 der Salpetersäurekonzentration ausmachen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit, daß für diese kleinen Thoriumnitratkonzentrationen der Kreuzdiffusionskoeffizient v_{D12} näherungsweise gleich Null ist. Dieser beschreibt bekanntlich den Teil des Thoriumnitratstoffstroms, der durch einen Konzentrationsgradienten der Salpetersäure bedingt ist.

Der Hauptdiffusionskoeffizient v_{D22} der Salpetersäure nähert sich unter dieser Bedingung (kleine Thoriumnitratkonzentration) dem Wert des Diffusionskoeffizienten der Salpetersäure im binären System $v_D = 2,677 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (berechnet aus $s_D = 2,720 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} / 103/$).

Diese Ergebnisse, also das Verhalten von v_{D12} und v_{D22} bei kleinen Thoriumnitratkonzentrationen, genügen damit gut den theoretischen Ansätzen der Gleichungen 2.19 - 2.22 (Abschnitt 2.2), die unter vergleichbaren Bedingungen auch in anderen Systemen bereits bestätigt wurden /102, 108/.

Weiterhin zeigen die Resultate, daß der Kreuzdiffusionskoeffizient v_{D21} der Salpetersäure unter den gewählten experimentellen Bedingungen einen Wert aufweist, der sogar größer als der eigentliche Hauptdiffusionskoeffizient v_{D22} der Salpetersäure ist. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht ungewöhnlich.

Die Tatsache, daß der Kreuzdiffusionskoeffizient einen Wert hat, der gleich groß oder sogar noch größer ist, als der entsprechende Hauptdiffusionskoeffizient, wird auch in anderen Systemen beobachtet /102, 108/. Es handelt sich in solchen Fällen oft um Elektrolytsysteme, die Säuren enthalten. Die großen Werte des Kreuzdiffusionskoeffizienten können durch die enormen Unterschiede in den Beweglichkeiten zwischen Proton und Anion erklärt werden /49, 108/.

Besonders auffällig ist der große Unterschied von $v_{D_{11}}$ und $v_{D_{21}}$ in diesem System.

Der Wert des Kreuzdiffusionskoeffizienten $v_{D_{21}}$ der Salpetersäure ist ca. 6- bis 9mal so groß wie der des Hauptdiffusionskoeffizienten $v_{D_{11}}$ von Thoriumnitrat. Dies bedeutet, daß bei einem vorgegebenen Konzentrationsgradienten von Thoriumnitrat 6- bis 9mal mehr Salpetersäure als Thoriumnitrat transportiert wird. Wegen der großen praktischen Bedeutung wird darauf am Ende dieses Abschnitts besonders eingegangen.

Von Gosting /44/ wurde eine Näherungsmethode vorgeschlagen, die eine Abschätzung der Größenordnungen der Werte der Diffusionskoeffizienten und der Vorzeichen der Kreuzdiffusionskoeffizienten ermöglicht. Für diese Methode, die eine Vielzahl von Vereinfachungen beinhaltet, werden nur die Grenzwerte der Ionenbeweglichkeiten benötigt.

Macht man für das vorliegende System die grobe Annahme, die allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen der Molmassebestimmungen steht (vgl. Abschnitt 8.3), daß in Lösung nur die Ionen H^+ , Th^{4+} und NO_3^- existieren, so kann man eine Abschätzung der Werte der Diffusionskoeffizienten durchführen. Hierzu werden die in der Literatur angegebenen Ionen-grenzäquivalentleitfähigkeiten der letztgenannten Ionen benötigt ($\lambda^0(1/1 H^+) = 349,8 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ /96/, $\lambda^0(1/4 Th^{4+}) = 72 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ /95/ und $\lambda^0(1/1 NO_3^-) = 71,46 \Omega^{-1}cm^2 mol^{-1}$ /96/).

Die Grenzwerte der Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ der oben angegebenen Ionen errechnen sich mit der bekannten Nernst-Beziehung /109/ zu:

$$\tilde{D}(\text{Th}^{4+}) = 0,479 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\tilde{D}(\text{NO}_3^-) = 1,903 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ und}$$

$$\tilde{D}(\text{H}^+) = 9,309 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Für das untersuchte System gilt bei der kleinsten mittleren Thoriumnitratkonzentration ($\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$):

$$\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \ll \bar{c}(\text{HNO}_3).$$

Für diesen besonderen Fall ergeben die Gleichungen von Gosting folgende Ergebnisse:

$$D_{11} \approx \tilde{D}(\text{Th}^{4+}),$$

$$D_{12} \approx 0,$$

$$D_{22} \approx \frac{(z_2 - z_3) \tilde{D}(\text{H}^+) \tilde{D}(\text{NO}_3^-)}{z_2 \tilde{D}(\text{H}^+) - z_3 \tilde{D}(\text{NO}_3^-)} = 3,160 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_{21} \approx \frac{-z_1 (\tilde{D}(\text{Th}^{4+}) - \tilde{D}(\text{NO}_3^-)) \tilde{D}(\text{H}^+)}{z_2 \tilde{D}(\text{H}^+) - z_3 \tilde{D}(\text{NO}_3^-)} = 4,729 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

(z_1, z_2, z_3 = Ladungszahl des Th^{4+} -, des H^+ - bzw. NO_3^- -Ions).

Der Vergleich mit den experimentell erhaltenen Werten zeigt, daß die Meßwerte überwiegend kleiner als die mit der Näherungsmethode berechneten sind. Die Größenordnungen stimmen jedoch gut überein.

Der Vergleich der Hauptdiffusionskoeffizienten des Thoriumnitrats mit den im Abschnitt 8.2 bestimmten scheinbaren Diffusionskoeffizienten bzw. den näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_v$ ergibt für die gleichen mittleren Konzentrationen des Thoriumnitrats folgende Ergebnisse:

$$\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l:}$$

$$\bar{D}_{11} = 0,436 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \bar{D}_v = 0,518 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l:}$$

$$\bar{D}_{11} = 0,507 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \bar{D}_v = 0,577 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Man erkennt, daß der scheinbare Diffusionskoeffizient in der Regel größer (14 - 18%) als der wahre Wert des Hauptdiffusionskoeffizienten des Thoriumnitrats ist. Dies ist dadurch bedingt, daß durch einen Konzentrationsgradienten des Thoriumnitrats in erheblichem Maße Salpetersäure mitgerissen wird. Die Schlierenoptik, welche die gesamte Brechungsindexänderung registriert, erfaßt daher auch Konzentrationsänderungen der Salpetersäure, die durch diese Stoffstromkopplungen verursacht sind (vgl. Abschnitt 7.2).

Die Bestimmung der scheinbaren Diffusionskoeffizienten $\bar{D}_v$ - also der angenäherten Hauptdiffusionskoeffizienten - liefert für die Praxis hinreichend genaue Ergebnisse, sofern der oben angeführte systematische Fehler im Einzelfall als vertretbar angesehen werden kann.

Die Ermittlung von $\bar{D}_v$ hat darüber hinaus den großen Vorteil, daß die Ergebnisse ohne größeren zeitlichen Aufwand zu er-

halten sind.

Zusätzlich ist die Kenntnis von Kreuzdiffusionskoeffizienten für die Praxis der Wiederaufarbeitungstechnik von großer Bedeutung.

Im hier untersuchten System ist z.B. $D_{11} = 0,436 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D_{21} = 4,050 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, d.h., durch einen vorgegebenen Konzentrationsgradienten von Thoriumnitrat werden - wie bereits erwähnt - pro Zeit- und Flächeneinheit bis zu 9mal größere Stoffmengen von HNO_3 als von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ transportiert. Da Stoffaustauschvorgänge von großer praktischer Bedeutung sind, ist die Kenntnis der Kreuzdiffusionskoeffizienten für die quantitative Erfassung dieser Prozesse augenfällig.

Tabelle 18

Bestimmung der Brechungsindexinkremente $R_1(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ und $R_2(\text{HNO}_3)$ aus Überschichtungversuchen bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; $\Delta c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ bzw. $\Delta c(\text{HNO}_3) =$ Konzentrationsdifferenz; $J =$ Gesamtstreifenzahl

Versuch	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{HNO}_3)}{\text{mol/l}}$	<u>J</u>
1A/B	1,700	0,776	23,839
2A/B	1,899	0,551	27,302
3A/B	1,501	0,997	21,719
4A/B	1,300	1,199	20,306
5A/B	2,503	0,011	33,966
6A/B	0,001	12,594	22,420

Fortsetzung von Tabelle 18

Versuch	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{HNO}_3)}{\text{mol/l}}$	J
7A/B	0,000	16,041	28,491
8A/B	1,001	9,985	31,416

Ergebnis unter Verwendung von Gleichung 7.19:

$$R_1 = (1357 \pm 12) \text{ 1/mol,}$$

$$R_2 = (178 \pm 3) \text{ 1/mol.}$$

Tabelle 19

Berechnung von A, B, C, D, $\sqrt{\sigma_*}$, $\sqrt{\sigma_c}$, A und B nach Methode I bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ (vgl. Abschnitt 7.3)

Versuch	α_1	$\frac{f_1}{\text{s}^{1/2}/\text{cm}}$	$\frac{10^{-7} f_3}{\text{s}^{3/2}/\text{cm}^3}$
1	0,9439	381,816	7,2823356
2	0,8688	379,740	7,0565725
3	0,0006	192,860	0,8527144
4	0,0000	195,780	0,8777410
5	0,4324	289,910	3,8160000

Fortsetzung von Tabelle 19

$$\tilde{A} = 195,93 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\tilde{B} = 205,05 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\tilde{C} = 8575532,81 \text{ s}^{3/2}/\text{cm}^3,$$

$$\tilde{D} = 69458275,61 \text{ s}^{3/2}/\text{cm}^3,$$

$$A = 17,1926 \cdot 10^{-3},$$

$$B = 0,7566,$$

$$\sqrt{\sigma_+} = 462,30 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\sqrt{\sigma_-} = 191,27 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$v_{D11} = 0,456 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D12} = -0,007 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D21} = 3,997 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D22} = 2,745 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Tabelle 20

Berechnung von A, B, $\sqrt{\sigma_+}$, und $\sqrt{\sigma_-}$ nach Methode II bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ (vgl. Abschnitt 7.3)

Versuch	α_1	10^3 XMIN	$10^2 \Lambda$	B	$\frac{\sqrt{\sigma_+}}{\text{s}^{1/2}/\text{cm}}$	$\frac{\sqrt{\sigma_-}}{\text{s}^{1/2}/\text{cm}}$
1	0,9439	2,80	0,4428	0,8000	508,502	196,243
2	0,8688	3,18	0,4422	0,7882	513,740	191,266
3	0,0006	6,80	0,4574	0,6825	467,310	188,670
4	0,0000	5,70	0,4590	0,7238	462,514	200,015
5	0,4324	6,40	0,3833	0,7565	446,231	173,473

Fortsetzung von Tabelle 20:

Mit den gewichteten Mittelwerten der Größen A , B , $\sqrt{\sigma_+}$, und $\sqrt{\sigma_-}$ ergeben sich die Diffusionskoeffizienten zu:

$$v_{D11} = 0,415 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D12} = -0,002 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D21} = 4,102 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{D22} = 2,733 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Tabelle 21

Bestimmung der Brechungsindexinkremente $R_1(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ und $R_2(\text{HNO}_3)$ aus Überschichtungsversuchen bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$; $\Delta c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)$ bzw. $\Delta c(\text{HNO}_3)$ = Konzentrationsdifferenz; J = Gesamtstreifenzahl

Versuch	$\frac{10^2 \Delta c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 \Delta c(\text{HNO}_3)}{\text{mol/l}}$	J
1A/B	1,698	0,836	24,164
2A/B	1,505	1,069	21,280
3A/B	1,301	1,204	19,221
4A/B	1,899	0,533	26,102
5A/B	0,005	16,061	28,128
6A/B	2,495	0,001	32,961
7A/B	1,001	12,014	34,367
8A/B	0,503	7,710	19,835
9A/B	1,497	7,967	33,987
10A/B	1,504	6,031	30,616

Fortsetzung von Tabelle 21

Ergebnis unter Verwendung von Gleichung 7.19:

$$R_1 = (1321 \pm 7) \text{ l/mol},$$

$$R_2 = (178 \pm 1) \text{ l/mol}.$$

Tabelle 22

Berechnung von $\tilde{A}$, $\tilde{B}$, $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, $\sqrt{\sigma_+}$, $\sqrt{\sigma_-}$, A und B nach Methode I bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ (vgl. Abschnitt 7.3)

Versuch	α_1	$\frac{f_1}{s^{1/2}/\text{cm}}$	$\frac{10^{-7} f_3}{s^{3/2}/\text{cm}^3}$
1	0,9283	380,787	6,5442044
2	0,9343	357,893	5,7106853
3	0,8941	373,005	6,6291323
4	0,9611	378,350	6,5346449
5	0,0023	200,840	1,0404353
6	0,9999	391,945	7,2602047
7	0,3350	250,160	2,3257619

$$\tilde{A} = 194,70 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\tilde{B} = 191,91 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\tilde{C} = 7273880,45 \text{ s}^{3/2}/\text{cm}^3,$$

$$\tilde{D} = 61233016,26 \text{ s}^{3/2}/\text{cm}^3,$$

$$A = -2,1140 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 0,7796.$$

Fortsetzung von Tabelle 22

$$\sqrt{\sigma_+} = 441,37 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$$\sqrt{\sigma_-} = 195,22 \text{ s}^{1/2}/\text{cm},$$

$${}_v D_{11} = 0,505 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_v D_{12} = 0,001 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_v D_{21} = 3,555 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$${}_v D_{22} = 2,623 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Tabelle 23

Berechnung von A, B, $\sqrt{\sigma_+}$, und $\sqrt{\sigma_-}$ nach Methode II bei den mittleren Konzentrationen $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ (vgl. Abschnitt 7.3)

Versuch	α_1	10^3 XMIN	10^2 A	B	$\frac{\sqrt{\sigma_+}}{\text{s}^{1/2}/\text{cm}}$	$\frac{\sqrt{\sigma_-}}{\text{s}^{1/2}/\text{cm}}$
1	0,9283	3,20	4,5330	0,7844	433,132	202,720
2	0,9343	4,04	4,5250	0,7518	420,714	179,380
3	0,8941	9,08	4,5380	0,7606	438,960	196,460
4	0,9611	3,15	3,7810	0,7559	432,050	202,420
5	0,0023	7,08	3,8040	0,7102	486,974	187,870
6	0,9999	2,12	4,4170	0,7572	437,696	197,410
7	0,3350	988,37	3,7130	0,6790	398,400	171,200

Fortsetzung von Tabelle 23

Mit den gewichteten Mittelwerten der Größen A, B, $\sqrt{\sigma_+}$, und $\sqrt{\sigma_-}$ ergeben sich die Diffusionskoeffizienten zu:

$$v_{11}^D = 0,499 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{12}^D = -0,015 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{21}^D = 3,344 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$v_{22}^D = 2,634 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

8.7 Extraktion von Thoriumnitrat aus wäßriger Salpetersäure mit einer TBP/Dodecan-Mischung

Die Untersuchungen zum Stoffaustausch von Thoriumnitrat wurden ebenfalls bei 25°C in Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ durchgeführt. Als Extraktionsmittel diente eine TBP/Dodecan-Mischung, deren Volumenanteil an TBP 30% betrug. Um die Beeinflussung der Messungen durch Kopplungen der Salpetersäure möglichst gering zu halten, wurde die organische Phase mit wäßriger Salpetersäure der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ gesättigt, so daß für den Zeitpunkt $t=0$ die Diffusionsstromdichte der Salpetersäure durch die Phasengrenze gleich Null war. Die Thoriumnitratankonzentration c^0 war in der anorganischen Phase: $c^0 = 3,2540 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ (vgl. Tabelle 4) und in der organischen Phase gleich Null.

Vom Zeitpunkt der Überschichtung an wurden in der ersten Viertelstunde alle zwei Minuten, dann alle vier Minuten Interferenzaufnahmen gemacht, bis keine freie Diffusion mehr in der anorganischen Phase zu beobachten war (nach ca. 40 Minuten). Die für die Auswertung notwendigen Größen R_{II} und R_I wurden, wie bereits in Abschnitt 7.4 erwähnt, zu:

$$R_{II} = 756 \text{ l/mol} \quad \text{und} \quad R_I = 1357 \text{ l/mol}$$

(Index II: organische Phase, Index I: anorganische Phase)

ermittelt. Aus den insgesamt 13 Einzelaufnahmen eines Teilversuchs ergeben sich die in Tabelle 26 aufgeführten $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ - bzw. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ -Konzentrationen. Gemäß den Gleichungen 2.51 und 2.52 (Abschnitt 2.6) ist für einen transportbestimmten Stoffaustausch die Konzentration des extrahierten Stoffes sowohl an der Grenze der anorganischen als auch an der Grenze der organischen Phase zeitunabhängig. Die Konzentrationsschwankungen an der jeweiligen Phasengrenze, die man der Tabelle 26 entnehmen kann, werden durch eine Meßungenauigkeit hervorgerufen. Diese entsteht,

weil die Phasengrenze durch die Interferenzstreifen schwer zu lokalisieren ist und damit die Genauigkeit der Gesamtstreifenanzahl herabgesetzt wird (vgl. Abschnitt 7.4). Die Mittelwerte der Konzentrationen aus Tabelle 26 für die jeweilige Seite der Phasengrenze sind:

$$c_{II}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}) = 0,920 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l und}$$

$$c_I(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2,390 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Aus diesen Werten ergibt sich ein scheinbarer Verteilungskoeffizient k zu:

$$k = \frac{c_{II}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{c_I(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)} = 0,38 \pm 0,04$$

(Index II: organische Phase, Index I: anorganische Phase).

Mit diesem Verteilungskoeffizienten und den entsprechenden scheinbaren Diffusionskoeffizienten bei den Thoriumnitratkonzentrationen an der jeweiligen Phasengrenze erfolgte gemäß den Gleichungen 2.51 und 2.52 eine Rückrechnung der experimentellen Ergebnisse. Es wurden hierfür die näherungsweisen Hauptdiffusionskoeffizienten des Thoriumnitrats

$$D_{II} = 0,219 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s und } D_I = 0,550 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

verwendet (vgl. Tabelle 14 und 10).

Das Ergebnis für vier verschiedene Zeiten ist den Abbildungen 15a bis 15d zu entnehmen. Die experimentellen Konzentrationsverläufe sind gepunktet, die theoretischen als durchgezogene Linien dargestellt. Für die Aufnahme zur Zeit $t = 1200 \text{ s}$ sind in den Tabellen 24 und 25 die Einzeldaten des Programmausdrucks für jede Phase aufgeführt.

Die Abbildungen 15a bis 15d zeigen, daß bei kleinen Versuchszeiten ($t = 240$ s) befriedigende Übereinstimmungen zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven erhalten wird. Mit zunehmender Zeitdauer werden die Abweichungen zwischen beiden Kurven jedoch größer. Wie man den Darstellungen entnehmen kann, wird in der anorganischen Phase scheinbar stets mehr Thoriumnitrat zur Phasengrenze transportiert als durch Diffusion des letztgenannten Stoffes erklärbar ist. In die organische Phase diffundieren dagegen geringere Stoffportionen als durch den theoretischen Ansatz gefordert.

Betrachtet man zunächst die anorganische Phase, so kann die hier beobachtete Diskrepanz durch folgendes bedingt sein.

Die Rückrechnung des Konzentrationsverlaufs wurde gemäß Abschnitt 2.6 unter der Annahme gemacht, daß der Stoffaustausch transportlimitiert ist. Zudem berücksichtigen die Gleichungen 2.51 und 2.52 nicht die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Es wird ferner angenommen, daß der Wert des Diffusionskoeffizienten im Innern der Lösung der gleiche ist, wie in der Nähe der Phasengrenze /63/.

Schließlich werden Kopplungen der Stoffströme von Salpetersäure und Thoriumnitrat nicht berücksichtigt, da die Kreuzdiffusionskoeffizienten willkürlich gleich Null gesetzt wurden. Wie die Ergebnisse der Kopplungsuntersuchungen im Abschnitt 8.6 zeigen, ist jedoch gerade die letztgenannte Vereinfachung in der wäßrigen Phase (System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$) am wenigsten berechtigt. Das Resultat der Kopplungsuntersuchungen ist u. a., daß der Kreuzdiffusionskoeffizient der Salpetersäure D_{21} um das 6- 9fache größer ist als der Hauptdiffusionskoeffizient D_{11} des Thoriumnitrats. Dies bedeutet, daß durch einen Konzentrationsgradienten von Thoriumnitrat eine beträchtliche Menge Salpetersäure transportiert wird. Wie man Tabelle 18 entnehmen kann, ist das Brechungsindexinkrement R_1 des Thoriumnitrats um mehr als das 6fache größer als das Brechungsindexinkrement R_2 der Salpetersäure; d.h., daß erst

eine erhebliche Konzentrationsdifferenz an Säure eine meßbare zusätzliche Änderung des Brechungsindex bewirkt. Angesichts der Tatsache, daß der Wert des Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{21} der Salpetersäure einen beträchtlichen Wert aufweist, muß jedoch davon ausgegangen werden, daß die Interferenzoptik die Verarmung beider Substanzen ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und HNO_3) pauschal anzeigt.

Neben diesen Erklärungen könnten auch Konvektionsvorgänge für den erhöhten Stofftransport in der wäßrigen Phase verantwortlich gemacht werden. Bedenkt man aber, daß Konvektionsströme kurz nach der Überschichtung, d.h. vor allem bei hohen Stoffströmen auftreten /63, 110/, kann damit die Vergrößerung der Abweichungen mit zunehmender Versuchszeit nicht erklärt werden.

W. Nitsch /28/ beobachtete bei Stoffaustauschmessungen von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ aus salpetersaurer Lösung in eine TBP/Hexan-Phase, daß bei kleinen Versuchszeiten die Salpetersäurekonzentration in der organischen Phase weit über das Gleichgewicht hinaus läuft.

Auch hier kann dieser Sachverhalt nur mit einem großen Wert des Kreuzdiffusionskoeffizienten D_{21} im System $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(1) - \text{HNO}_3(2) - \text{H}_2\text{O}(3)$ erklärt werden.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen weiterhin, daß in die organische Phase geringere Stoffportionen hineinwandern als es das Diffusionsmodell fordert. Dies kann mit dem Vorhandensein einer Barriere und einer Anreicherung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und/oder HNO_3 an der Phasengrenze erklärt werden.

Dieses Resultat deutet daraufhin, daß die Geschwindigkeit der Extraktion von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung mit einer TBP/Dodecan-Mischung reaktionskinetisch kontrolliert sein kann.

Ähnliches wurde an dem hier untersuchten System auch von Horner et al. /110/ festgestellt, die ihre Experimente am

bewegten System durchführten.

Diese Autoren verwendeten im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren die Einzeltropfen- und Lewiszellentechnik.

Tabelle 24

Einzeldaten zum Stoffaustausch von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ mit einer TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C ;

x = Ortskoordinate bezogen auf die Phasengrenze ($x = 0$);

$c_I(\text{Th})$ = Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in der anorganischen Phase;

$c_I(\text{Th})^*$ = theoretisch berechnete Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$;

anorganische Phase, 8. Aufnahme, $t = 1200 \text{ s}$

Anfangskonzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$: $c^0 = 3,2540 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Konzentration an der Phasengrenze: $(c_I)_{x=0} = 2,362 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Breite der Phasengrenze: $0,297 \text{ cm}$

Volumen der anorganischen Phase: $V = 0,134 \text{ ml}$

x cm	$10^2 c_I(\text{Th})$ mol/l	$10^2 c_I(\text{Th})^*$ mol/l
0,0000	2,362	2,619
-0,0052	2,407	2,642
-0,0110	2,443	2,667
-0,0170	2,480	2,694
-0,0233	2,517	2,721
-0,0295	2,554	2,747
-0,0361	2,590	2,776
-0,0425	2,628	2,802
-0,0490	2,665	2,828
-0,0560	2,701	2,856
-0,0629	2,738	2,883
-0,0705	2,775	2,911

Fortsetzung von Tabelle 24

$\frac{x}{\text{cm}}$	$\frac{10^2 c_{\text{I}}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_{\text{I}}(\text{Th})^*}{\text{mol/l}}$
-0,0775	2,812	2,936
-0,0857	2,849	2,965
-0,0937	2,886	2,990
-0,1024	2,922	3,017
-0,1118	2,959	3,044
-0,1231	2,996	3,074
-0,1340	3,033	3,099
-0,1478	3,070	3,128
-0,1617	3,107	3,153
-0,1811	3,144	3,181
-0,2041	3,180	3,206
-0,2393	3,217	3,230
-0,3311	3,254	3,252

Tabelle 25

Einzeldaten zum Stoffaustausch von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C ;
 x = Ortskoordinate bezogen auf die Phasengrenze ($x=0$);
 $c_{\text{II}}(\text{Th})$ = Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ in der organischen Phase; $c_{\text{II}}(\text{Th})^*$ = theoretisch berechnete Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$;

organische Phase

8. Aufnahme

$t = 1200 \text{ s}$

Anfangskonzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$: $c = 0,000000 \text{ mol/l}$
 Konzentration an der Phasengrenze: $(c_{\text{II}})_{x=0} = 0,925 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$
 Breite der Phasengrenze: $0,298 \text{ cm}$
 Volumen der organischen Phase: $V = 0,152 \text{ ml}$

Fortsetzung von Tabelle 25

$\frac{x}{\text{cm}}$	$\frac{10^2 c_{II}(\text{Th})}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_{II}(\text{Th})^*}{\text{mol/l}}$
0,0000	0,925	1,007
0,0090	0,794	0,908
0,0133	0,728	0,861
0,0184	0,661	0,805
0,0233	0,595	0,753
0,0292	0,529	0,692
0,0349	0,463	0,634
0,0412	0,397	0,574
0,0472	0,331	0,518
0,0558	0,265	0,444
0,0624	0,198	0,392
0,0739	0,132	0,310
0,0866	0,066	0,234
0,1118	0,000	0,124

Tabelle 26

Einzeldaten zum Stoffaustausch von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung der Konzentration $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei 25°C ;
 $c_{II}(\text{Th})_{x=0}$ = Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ an der organischen Phasengrenze; $c_I(\text{Th})_{x=0}$ = Konzentration von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ an der anorganischen Phasengrenze; t = Versuchszeit nach der Überschichtung

Aufnahme	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{10^2 c_{II}(\text{Th})_{x=0}}{\text{mol/l}}$	$\frac{10^2 c_I(\text{Th})_{x=0}}{\text{mol/l}}$
1	240	0,923	2,424
2	360	0,913	2,405
3	480	0,917	2,386
4	600	0,895	2,376
5	720	0,986	2,372
6	840	0,915	2,363

Fortsetzung von Tabelle 26

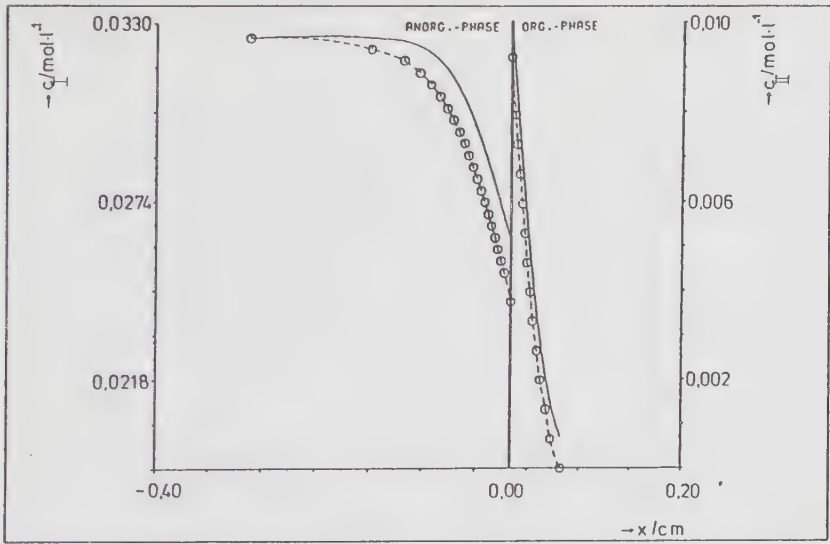
Aufnahme	$\frac{t}{s}$	$\frac{10^2 c_{II}(Th)_{x=0}}{mol/l}$	$\frac{10^2 c_I(Th)_{x=0}}{mol/l}$
7	960	0,918	2,363
8	1200	0,925	2,362
9	1440	0,905	2,373
10	1680	0,924	2,377
11	1920	0,914	2,388
12	2160	0,912	2,475
13	2400	0,918	2,410

Mittelwerte:

$$\bar{c}_{II}(Th)_{x=0} = (0,920 \pm 0,021) \cdot 10^{-2} \text{ mol/l},$$

$$\bar{c}_I(Th)_{x=0} = (2,390 \pm 0,032) \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}.$$

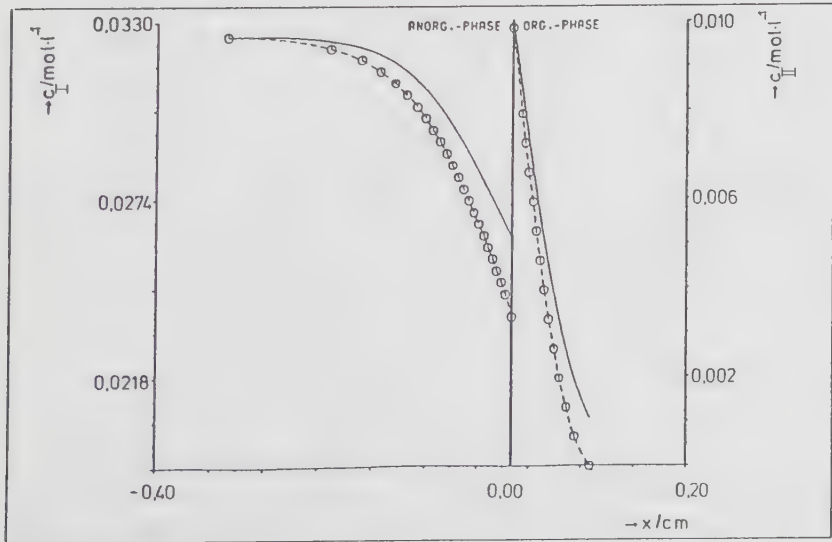
Legende zu den Abbildungen 15a - 15d auf den Seiten 136-137
 Darstellung der Konzentrationsverläufe von $Th(NO_3)_4$ und $Th(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ beim Stoffaustausch von Thoriumnitrat aus einer salpetersauren Lösung ($c(HNO_3) = 1 \text{ mol/l}$) in eine TBP/Dodecan-Mischung (TBP-Volumenanteil 30%) bei $25^\circ C$ zu verschiedenen Zeiten t nach der Überschichtung; die durchgezogenen Linien stellen die theoretisch berechneten (mit den Gleichungen 2.51 und 2.52) und die gestrichelten Linien die experimentellen Kurvenverläufe dar; Phasengrenze an der Stelle $x = 0$



TRANSPLIT-OUTPUT
 $t=240\text{ s}$

Abb. 15a

Legende zu den Abbildungen 15 auf S. 135



TRANSPLIT-OUTPUT
 $t=720\text{ s}$

Abb. 15b

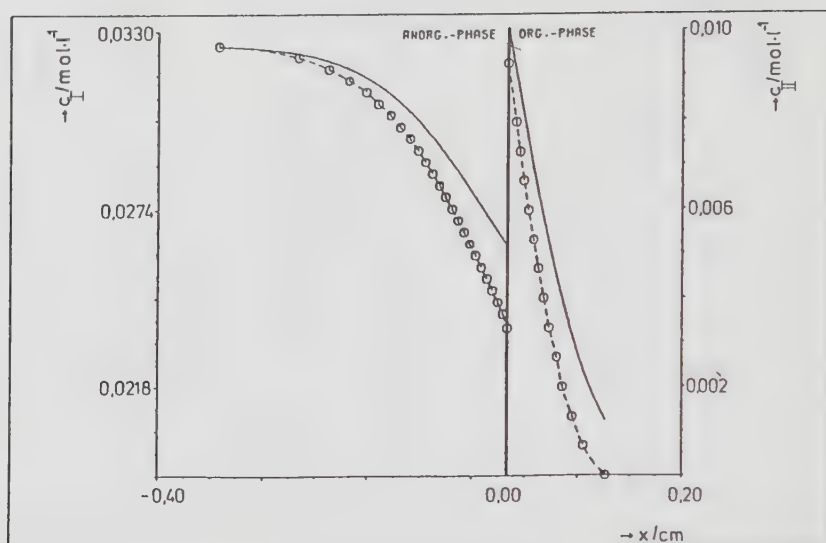


Abb. 15c

Legende zu den Abbildungen 15 auf S. 135

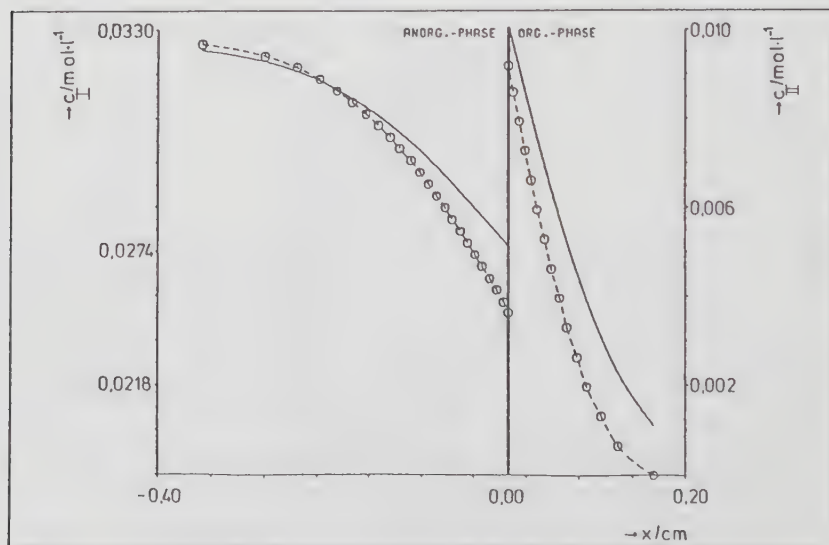


Abb. 15d

9. Zusammenfassung

Es wurde der Einbau einer Argon-Ionen-Laserlichtquelle für die Rayleigh-Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge vorgenommen.

Die Konstruktion wurde derart gewählt, daß auch weiterhin die Benutzung der Schlieren- bzw. Interferenzoptik unter Verwendung der ursprünglich vorhandenen Lichtquellen möglich ist.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat in Wasser wurde bei 25°C im Bereich $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 1,33 \text{ mol/l}$ mit Hilfe der Schlierenoptik und für Thoriumnitratkonzentrationen $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ mittels Absorptionsoptik bestimmt.

Der Konzentrationsverlauf des Diffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat stimmt bei kleinen Konzentrationen mit den über die Nernst-Hartley-Beziehung theoretisch berechneten Werten gut überein.

Mit der Schlierenoptik wurden unter Verwendung von Näherungsverfahren die scheinbaren Diffusionskoeffizienten - also die angenäherten Hauptdiffusionskoeffizienten - von Thoriumnitrat im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C ermittelt. Bei einer mittleren Salpetersäurekonzentration von $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ erfolgten die Untersuchungen in einem Bereich von $0,49 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 10,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Als Ausblick wurden ebenfalls Messungen bei einer mittleren Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/l}$ und $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$ in dem Bereich $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 12,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ vorgenommen.

Die Konzentrationsverläufe der näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten von Thoriumnitrat zeigen Minima, die bei höheren Säurekonzentrationen weniger stark ausgeprägt sind. Um diesen Konzentrationsverlauf erklären zu können, wurden

bei einer Salpetersäurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ simultane Bestimmungen der molaren Masse und der Ladungszahl nach der Methode von Scatchard et al. durchgeführt. Derartige Messungen erfolgten erstmalig an dem praxisbezogenen System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Die Ergebnisse dieser Molmasseuntersuchungen zeigen, daß im Bereich der Thoriumnitratkonzentration von $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) \leq 10,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ hauptsächlich die Spezies $(\text{Th}(\text{NO}_3)_2)^{2+}$ existiert. Es muß daher angenommen werden, daß das zu beobachtende Minimum nicht durch eine Änderung der Aggregation bzw. der Ladungszahl, sondern durch inter-ionische bzw. intermolekulare Wechselwirkungen verursacht sein kann.

Mit der Schlierenoptik bei 25°C durchgeführte Messungen zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Diffusionskoeffizienten von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ in der TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%). Der untersuchte Konzentrationsbereich war $0,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq \bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}) \leq 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Sowohl mit der Schlieren- als auch mit der Absorptionsoptik der analytischen Ultrazentrifuge wurden bei 25°C die näherungsweise Hauptdiffusionskoeffizienten von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ in Salpetersäure mit einer mittleren Konzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ bestimmt. Der Konzentrationsbereich des Plutonium(IV)-nitrats war $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \leq \bar{c}(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4) \leq 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. Der Kurvenverlauf des scheinbaren Diffusionskoeffizienten von Plutonium(IV)-nitrat ähnelt stark dem des Thoriumnitrats bei der gleichen Salpetersäurekonzentration.

Mit der modifizierten Rayleigh-Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge wurde eine vollständige Datenanalyse der Diffusionsvorgänge im ternären System $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

bei 25°C durchgeführt. Dieses optische System konnte sich zur Durchführung solcher Messungen bisher nicht durchsetzen, da Auswertungsverfahren erst seit 1979 verfügbar sind.

Die mittlere Thoriumnitratkonzentration war in einem Fall $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l im anderen Fall $\bar{c}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 10 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Für beide mittleren Thoriumnitratkonzentrationen betrug die mittlere Salpetersäurekonzentration $\bar{c}(\text{HNO}_3) = 1$ mol/l.

Derartige Untersuchungen wurden erstmals bei einem Salz aus der Gruppe der Actinidenelemente in einem ternären System vorgenommen.

Bei beiden mittleren Thoriumnitratkonzentrationen ist der Kreuzdiffusionskoeffizient der Salpetersäure um mehr als ein Drittel größer als der Hauptdiffusionskoeffizient der Säure und um ca. das Sechsfache größer als der Hauptdiffusionskoeffizient des Thoriumnitrats.

Dies bedeutet, daß durch einen vorgegebenen Konzentrationsgradienten von Thoriumnitrat Salpetersäure in einem erheblichen Ausmaß (sechsfache Stoffmenge) mitgerissen wird. Hingegen ist der Kreuzdiffusionskoeffizient von Thoriumnitrat im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gleich Null.

Die Größenordnungen der erhaltenen Diffusionskoeffizienten können durch das Abschätzungsverfahren von Gosting voll bestätigt werden.

Weiterhin zeigen diese Ergebnisse, daß für praxisrelevante Untersuchungen die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Näherungsmethoden zur Bestimmung von scheinbaren Diffusionskoeffizienten in ternären Systemen ausreichend sind.

Am Beispiel der Extraktionskinetik von Thoriumnitrat wurde die Einsatzmöglichkeit der Rayleigh-Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge zur Untersuchung des Stoffaustauschs an unbewegten Systemen geprüft.

Dazu wurde ein Näherungsverfahren zur Ermittlung von Konzentrationsprofilen aus den Meßwerten entwickelt. Die erhaltenen

Ergebnisse legen weitere Untersuchungen der Salze der Actiniden nahe.

Die oben erwähnte Untersuchung zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Stoffaustausches von Thoriumnitrat aus salpetersaurer Lösung mit einer Säurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ in eine TBP/Dodecan-Mischung (Volumenanteil des TBPs 30%) wurde bei 25°C vorgenommen. Hierzu wurde die im Rahmen dieser Arbeit modifizierte Rayleigh-Interferenzoptik und ein speziell konstruiertes Zellmittelstück eingesetzt. Die experimentell erhaltenen Konzentrationsprofile des Stoffaustauschs wurden mit theoretisch berechneten verglichen. Die Rückrechnung erfolgte unter Verwendung der in dieser Arbeit ermittelten scheinbaren Diffusionskoeffizienten und unter der Annahme, daß die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Extraktion ist.

Die beobachtete Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven in der anorganischen Phase kann durch die oben festgestellte Kopplung der Stoffströme erklärt werden. Die Ergebnisse deuten ferner auf eine Anreicherung von Thoriumnitrat und/oder Salpetersäure in der Phasengrenzschicht hin, was mit einem reaktionskinetisch kontrollierten Stoffaustausch interpretierbar ist.

Von Horner et al. wurden an bewegten Systemen bei Verwendung der Einzeltropfen- und der Lewis-Zellen-Technik gleiche Ergebnisse erhalten.

Das verwendete Näherungsverfahren zur Untersuchung des Stoffaustauschs in unbewegten Systemen gestattet ebenso die Bestimmung scheinbarer Verteilungskoeffizienten. Für das letztgenannte System ergibt sich ein scheinbarer Verteilungskoeffizient k zu :

$$k = \frac{c_{\text{II}}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP})}{c_{\text{I}}(\text{Th}(\text{NO}_3)_4)} = 0,38$$

(Index II: organische Phase, Index I: anorganische Phase).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die gute Einsatzmöglichkeit der Rayleigh-Interferenzoptik der analytischen Ultrazentrifuge für Kopplungsuntersuchungen in ternären Systemen, zur Untersuchung der Stoffaustauschkinetik in unbewegten Systemen und zur Bestimmung von scheinbaren Verteilungskoeffizienten.

10. Literaturverzeichnis

- /1/ E. Lüscher
Kernenergie und Kerntechnik
Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig-Wiesbaden (1982)
- /2/ Global 2000
Verlag Zweitausendeins, Frankfurt/Main (1981)
- /3/ K. Pinkau, U. Schumacher
Physik i. u. Zeit 13, 138 (1982)
- /4/ A. Schlüter
Naturwissenschaften 69, 226 (1982)
- /5/ C. Keller, H. Möllinger
Kernbrennstoffkreislauf Band I
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1978)
- /6/ M. Benedict, T. Pigford, H. Levi
Nuclear Chemical Engineering 2nd Edition
McGraw-Hill, New York, St. Louis, San Francisco, Auckland,
Bogota, Hamburg, Johannesburg, London, Madrid, Mexico,
Montreal, New Dehli, Panama, Paris, Sao Paulo, Singapore,
Sydney, Tokyo, Toronto 1981, S. 147
- /7/ H. Harder, H. W. Müller
Atomwirtschaft, April 1977, 195 (1977)
- /8/ H. J. Zech
Chemiker-Zeitung 100, 469 (1976)
- /9/ S. Banersee, E. Critoph, R.G. Hart
Can. J. Chem. Eng. 53, 291 (1975)

- /10/ R. Ramanna
Chem. Age India 33, 379 (1982)
- /11/ G. Koch
Chemiker-Zeitung 95, 275 (1971)
- /12/ W. Schüller
Atomwirtschaft, Februar 1983, 80 (1983)
- /13/ 1. c. /6/, S. 514
- /14/ E. Merz
Chemiker-Zeitung 101, 81 (1977)
- /15/ H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger
Elektrolytische Verfahren im PUREX-Prozeß, KfK 2082
- /16/ F. Arndt und G. Marx in:
F. Baumgärtner, K. Ebert, E. Gelfort, K.H. Lieser
Nukleare Entsorgung Band 1, 1981
Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield-Beach, Florida-Basel 1981
S.161
- /17/ D'Ambrosia
Report 1979, CONF - 790666-2
Order No. RHO-SA-112
- /18/ W. Knoch, H. Evers, H. J. Boecker
7. Reaktortagung 1975, 471
- /19/ J. G. Albright und B. C. Sherrill
J. Solution Chem. 8, 201 (1979)
- /20/ O. Lamm
Nova Acta Soc. Sci. Upsaliensis 10, No. 6, Series IV, 15 (1937)

- /21/ R. H. Stokes
J. Am. Chem. Soc. 72, 763 (1950)
- /22/ H. S. Harned und R. L. Nuttall
J. Am. Chem. Soc. 69, 736 (1947) ; 71, 1460 (1949)
- /23/ J. St. L. Philpot
Nature 141, 283 (1938)
- /24/ C. S. Caldwell, J. R. Hall, A. L. Babb
Rev. Sci. Instr. 28, 876 (1957)
- /25/ L. J. Gosting, E. M. Hanson, G. Kegeles, M. S. Morris
Rev. Sci. Instr. 20, 209 (1949)
- /26/ J. M. Creeth
J. Am. Chem. Soc. 77, 6428 (1955)
- /27/ R. H. Guy, R. A. Timoteo, D. H. Honda
J. Phys. Chem. 86, 280 (1982)
- /28/ W. Nitsch
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1171 (1979)
- /29/ D. E. Horner, J. C. Mailen, S. W. Thiel, T. C. Scott,
R. G. Yates
Ind. Eng. Chem. Fundam. 19, 103 (1980)
- /30/ B. Plewinsky, G. Marx
Anwendungsmöglichkeiten der analytischen Ultrazentrifuge
in der Radiochemie
Beckman Report, Januar 1982
- /31/ R. Haase
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse
Steinkopff, Darmstadt (1963), S. 299

- /32/ J. G. Kirkwood, R. L. Baldwin, P. J. Dunlop, L. J. Gosting
G. Kegeles
J. Chem. Phys. 33, 1505 (1960)
- /33/ 1. c. /31/, S. 247
- /34/ 1. c. /31/, S. 300
- /35/ R. Haase
Transportvorgänge
Grundzüge der Physikalischen Chemie Bd. 3
Steinkopff, Darmstadt (1973), S. 36
- /36/ D. G. Miller
J. Phys. Chem. 70, 2639 (1966)
- /37/ W. Jost, K. Hauffe
Diffusion
Steinkopff, Darmstadt (1972), S. 4
- /38/ D. G. Miller
J. Phys. Chem. 63, 570 (1959)
- /39/ D. G. Miller
J. Phys. Chem. 71, 616 (1967)
- /40/ R. Baldwin, P. Dunlop, L. J. Gosting
J. Am. Chem. Soc. 77, 5235 (1955)
- /41/ P. J. Dunlop, L. J. Gosting
J. Am. Chem. Soc. 77, 5238 (1955)
- /42/ D. G. Miller
J. Solution Chem. 10, 831 (1981)

- /43/ L. Onsager
Ann. N. Y. Acad. Sci. 46, 241 (1945)
- /44/ L. J. Gosting
Adv. Protein Chem. 11, 462 (1956)
- /45/ L. Boltzmann
Wied. Ann. 53, 959 (1894)
- /46/ 1. c. /37/, S. 31
- /47/ H. Fujita, L. J. Gosting
J. Am. Chem. Soc. 78, 1099 (1956)
- /48/ L. Onsager, R. M. Fuoss
J. Phys. Chem. 36, 2689 (1932)
- /49/ R. A. Robinson, R. H. Stokes
Electrolyte Solutions
Butterworths, second Edition (revised), London (1959/1970)
- /50/ H. S. Harned, B. B. Owen
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions
Reinhold, third Edition, New York (1958)
- /51/ 1. c. /49/, S. 290
- /52/ 1. c. /35/, S. 65
- /53/ 1. c. /49/, S. 288
- /54/ D. G. Miller
J. Phys. Chem. 70, 2639 (1966)
- /55/ D. G. Miller
J. Phys. Chem. 64, 1598 (1960)

- /56/ D. G. Miller
Faraday Disc. Chem. Soc. 64, 295 (1977)
- /57/ D. G. Miller, J. A. Rard, L. B. Eppstein, R. A. Robinson
J. Solution Chem. 9, 467 (1980)
- /58/ R. P. Wendt, L. J. Gosting
J. Phys. Chem. 63, 1287 (1959)
- /59/ R. Haase, H. J. Jansen
Z. Naturforsch. 35a, 1116 (1980)
- /60/ 1. c. /35/, S. 47
- /61/ E. L. Cussler
Multicomponent Diffusion
Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1976), S. 15
- /62/ 1. c. /37/, S. 87
- /63/ H. T. Hahn
J. Am. Chem. Soc. 79, 4625 (1957)
- /64/ 1. c. /37/, S. 96
- /65/ J. S. Johnson, K. A. Kraus, G. Scatchard
J. Phys. Chem. 58, 1034 (1954)
- /66/ H. Fujita
Foundations of Ultracentrifugal Analysis
Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1975), S. 279
- /67/ E. F. Casassa und H. Eisenberg
J. Phys. Chem. 64, 753 (1960)

- /68/ Bundesgesetzblatt 1976
Strahlenschutzverordnung vom 13. 10. 1976, rev. Januar 1977
- /69/ N. B. Gordon
Report on Gloveboxes and Containment Enclosures
TD - 16020 (1962)
- /70/ G. N. Walton
Gloveboxes and shielded Cells, London (1958)
- /71/ K. H. Feldner
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1982)
- /72/ F. Arndt, Private Mitteilung
- /73/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
„Thorium“, Verlag Chemie, 8. Auflage (1955), S. 243
- /74/ G. O. Müller
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse
S. Hirzel Verlag, 2. Auflage (1952), S. 202
- /75/ J. Körbl, R. Pribil
Chemist Analyst 45, 102 (1956)
- /76/ l. c. /16/, S. 163
- /77/ J. Faris, R. F. Buchanan
Progress in Nucl. Energy Ser. IX
Analytical Chem. Vol. 6, Pergamon Press (1966), S. 147
- /78/ D. Thiele, W. Bähr
KFK 1133 (1970)

- /79/ J. E. Flagg
Chemical Processing of Reactor Fuels
Academic Press, New York (1961), S. 228
- /80/ A. L. Mills, W. R. Logan
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2191 (1964)
- /81/ O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger
Z. angew. Phys. 27(4), 273 (1973)
- /82/ B. Rösel, Chr. Binder, B. Plewinsky
Veröffentlichung in Vorbereitung
- /83/ P. H. Lloyd
Optical Methods in Ultracentrifugation, Electrophoresis,
and Diffusion
Clarendon Press, Oxford (1974), S. 51
- /84/ L. J. Gosting
J. Am. Chem. Soc. 72, 4418 (1950)
- /85/ H. G. Elias
Ultrazentrifugen-Methoden
Beckman Instruments GmbH München, München (1961), S. 96
- /86/ l. c. /66/, S. 78
- /87/ J. G. Albright, D. G. Miller
J. Phys. Chem. 76, 1853 (1972)
- /88/ F. James, M. Roos
Cern Computer Centre (1974)

- /89/ F. James
Monte Carlo for Particle Physicists (Section 6.1) in :
Ed. M. Nikolic
Methods in Subnuclear Physics 4, No. 3
Gordon and Breach Publishers
- /90/ J. A. Nelder und R. Mead
The Computer Journal 7, 308 (1964)
- /91/ Davidson, Fletcher und Powell
The Computer Journal 13, 317 (1970)
- /92/ Davidson, Fletcher und Powell
The Computer Journal 6, 163 (1963)
- /93/ B. Rösel
laufende Dissertation, Freie Universität Berlin
- /94/ H. Murso
laufende Dissertation, Freie Universität Berlin
- /95/ A. Apelblat, D. Azoulay und A. Sahar
J. Chem. Soc., Faraday I 69, 1618 (1973)
- /96/ l. c. /49/, S. 463
- /97/ K. S. Pitzer
J. Phys. Chem. 77, 268 (1973)
- /98/ K. S. Pitzer, G. Mayorga
J. Phys. Chem. 77, 2300 (1973)
- /99/ C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer
The Hydrolysis of Cations
Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1976)

- /100/ DIN-Mitt. 60, 130 (1981)
- /101/ K. H. Feldner
laufende Dissertation, Freie Universität Berlin
- /102/ O. W. Edwards, R. L. Dunn, J. D. Hatfield, E. O. Huffman
und K. L. Elmore
J. Phys. Chem. 70, 217 (1966)
- /103/ R. Haase und J. Richter
Z. Naturforschg. 22a, 1761 (1967)
- /104/ B. G. Oliver und A. R. Davis
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2851 (1972)
- /105/ C. H. Chervenka
A Manual of Methods for the analytical Ultracentrifuge
Spinco Division, Beckman Instruments, Stanford Industrial
Park, Palo Alto, California 94304
- /106/ 1. c. /66/, S. 210
- /107/ O. J. Wick
Plutonium Handbook, Volume I
Gordon and Breach, Science Publishers, New York, London,
Paris (1967), S. 444
- /108/ H. Kim, G. Reinfelds und L. J. Costing
J. Phys. Chem. 77, 934 (1973)
- /109/ 1. c. /49/, S. 317
- /110/ D. E. Horner, J. C. Mailen, J. R. Coggins, Jr., S. W. Thiel,
T. C. Scott, N. Pih und R. G. Yates
Ind. Eng. Chem. Fundam. 19, 287 (1980)

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1980 bis September 1983 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. B. Plewinsky angefertigt und auf dem Gebiet der Radiochemie durch Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx betreut.

Mein Dank gilt vor allem Herrn Priv.-Doz. Dr. B. Plewinsky für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit und seine dauernde Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx danke ich besonders für die Betreuung auf dem Gebiet der Radiochemie; ohne sein Engagement wäre die Durchführung der Plutoniummessungen nicht möglich gewesen.

Herrn D. Leopold danke ich sehr herzlich für seine Hilfe bei den Ultrazentrifugenmessungen, den Plutoniummessungen und für seine Unterstützung bei den Programmierarbeiten.

Herrn B. Behrens danke ich besonders für die Überlassung der Graphik-Software.

Herrn D. Wille danke ich besonders für seine Unterstützung bei den Arbeiten im Transuran-Labor.

Lebenslauf

Name: Christian Ulrich Binder

Geburt: 30. Dezember 1953 in Berlin

Schulbildung:

1961 - 1967 1. Grundschule in Berlin - Steglitz

1967 - 1973 Hermann - Ehlers - Gymnasium (Berlin - Steglitz)
Reifeprüfung am 3.12. 1973

Studium:

1974 Beginn des Chemie - Studiums an der FU - Berlin
im Sommersemester

1976 Diplomvorprüfung in Chemie am 27. 8. 1976

1980 Diplomprüfung in Chemie am 5. 6. 1980,
Diplomarbeit „Physikochemisches Verhalten von
Hafnium in praxisrelevanten, salpetersauren
Lösungen als Beitrag zur Grundlagenforschung
für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen
im Purex-Prozeß" unter Anleitung von
Prof. Dr. - Ing. G. Marx

September 1980 Beginn der vorliegenden Arbeit

Arbeits-
verhältnisse:

1.7.-30.9.79 Studentische Hilfskraft

1.10.-30.9.80 Studentischer Tutor

seit 1.10. 80 Wissenschaftlicher Mitarbeiter

